

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

VON
OTTO LINNÉ ERDMANN
UND
GUSTAV WERTHER.

JAHRGANG 1869.
DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1869.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

VON
OTTO LINNÉ ERDMANN

UND
GUSTAV WERTHER.

HUNDERT UND ACHTER BAND.

LEIPZIG, 1869.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und achten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber die Bleisalze der Ameisensäure. Von Prof. E. Barfoed	1
II. Ueber neue Schwefelsalze. Von R. Schneider.	16
III. Untersuchungen über die Constitution und die Reactionen des Tyrosins. Von J. L. W. Thudichum und J. Alfred Wanklyn	45
IV. Ueber Naphtalin	48
V. Bestimmung der Salpetersäure in den Brunnenwässern. Von Prof. Dr. H. Fleck	53
VI. Notizen.	
1. Ueber Rhöadin und Rhöagenin	58
2. Ueber ein neues Salz von Hallstadt	59
3. Mikroskopische Untersuchung des Predazzites und Pentacites	60
4. Synthese des Hydroxylamins	61
5. Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol bei Sonnenlicht. Von Gustav Streit und Benno Franz	61
6. Ueber die Producte der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Cinchonin	62

Zweites Heft.

VII. Ueber Gewinnung reiner Titansäure, sowie über ihre Trennung von Zirkon und Eisen. Von Gustav Streit und Benno Franz	65
--	----

	Seite
VIII. Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs. Von C. Rammelsberg	77
IX. Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Von A. Commaille	97
X. Ueber eine neue Bildungsweise des Acetylnylbenzols und über die Homologen des Acetylen. Von Friedel	99
XI. Ueber die Chloride des Acetylen und die Synthese des Julin'schen Chlorkohlenstoffs. Von Berthelot und Jungfleisch	101
XII. Ueber einige Aether des Isopropylalkohols. Von R. D. Silva	104
XIII. Ueber die Constitution des Pseudotoluidins. Von W. Körner	107
XIV. Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl.	109
XV. Modification des Pyknometers. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl	118
XVI. Notizen.	
1. Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren. Von L. Troost und P. Hautefenille	121
2. Ueber oxalsaures Silber	122
3. Ueber die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasser und Schwefel	123
4. Ueber Schwefelsäureoxychlorid. Von Stephen Williams	124
5. Ueber die Beziehungen der Amidobenzoësäuren zu den Toluidinen. Von A. Rosenstiehl	125
6. Neue Synthese der Essigsäure aus Acetylen. Von Berthelot	127
7. Ueber die Löslichkeit des Schwefels in den Steinkohlentheerölen	128

Drittes Heft.

XVII. Chemische Mittheilungen. Von A. W. Hofmann.	
1. Neue Untersuchungen über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther	129
2. Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids	133
XVIII. Ueber die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure und Hypogallussäure. Von Dr. Paul Liechti	140
XIX. Ueber den Meteoriten von Krähenberg. Von G. vom Rath in Bonn	163

	Seite
XX. Ueber die chemische Zusammensetzung der Turmaline. Von C. Rammelsberg	173
XXI. Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinin. Von Dr. G. Kerner	182
XXII. Ueber die Einwirkung der Osmiamidverbindung Fremy's auf thierische Gewebe. Von Ph. Owsjannikow	186
XXIII. Notizen.	
1. Ueber eine neue Säure des Schwefels	189
2. Ueber die Producte der alkoholischen Gährung ver- schiedener Zuckersäfte.	191
3. Salze des Eisenoxyduloxys	191
4. Ueber die Bildung des Acetylnbenzols in der Hitze	192

Viertes Heft.

XXIV. Ueber die Zusammensetzung der rohen Schafwolle.. Von M. Mürcker und E. Schulze	193
XXV. Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trock- nem Wege. Von G. Rose	208
XXVI. Ueber Fluorwasserstoffsäure. Von G. Gore	220
XXVII. Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums. Von J. C. Poggendorff	232
XXVIII. Beiträge zur Kenntniss des Selens. Von Dr. Bernh. Rathke	235
XXIX. Notizen.	
1. Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf die Sulfo- säuren der Kohlenwasserstoffe. Von Berthelot	254
2. Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur	256

Fünftes Heft.

XXX. Ueber Benzoësäure und Benzoëharz. Von Julius Löwe	257
XXXI. Ueber die gechlorten Derivate des Toluols. Von F. Beilstein und A. Kuhlberg	264
XXXII. Chemische Mittheilungen. Von A. W. Hofmann.	
1. Zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe	287
2. Ueber die Einwirkung des Jods auf das Thiobenzamid	297
XXXIII. Untersuchungen über Vanadium. Von Henry E. Roscoë	303
XXXIV. Notizen.	
1. Vergleich der molekularen Thätigkeit von Chlor, Brom und Jod	310
2. Zusammensetzung der natron- und kalkhaltigen Feldspathe	311

	Seite
3. Ueber Goldchlorid	312
4. Ueber Oxydation der Pyrogallussäure	312
5. Neue Methode der Darstellung von Salpetersäure- anhydrid	313
6. Untersuchungen über Invertzucker	314
7. Neue Synthese des Guanidins	316
8. Verfahren zur Stickstoffbereitung	317
9. Condensation nascirenden Wasserstoffs durch Nickel	318
10. Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und deren Derivate. Von Conrad Clemm	319

Sechstes und siebentes Heft.

XXXV. Beiträge zur Kenntniss des Selens. Von Dr. Bern- hard Rathke. (Fortsetzung von Bd. 108, p. 235.) .	321
XXXVI. Ueber die Färbung der Gläser unter dem Einfluss des Sonnenlichts	356
XXXVII. Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laborato- rium des schweizerischen Polytechnikums. Von Prof. Dr. Bolley.	
1. Ueber das Phenylbraun	359
2. Untersuchungen über Jama-may-Seide	364
XXXVIII. Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers. Von Dr. Hugo Trommsdorff	373
XXXIX. Ueber Ratanhin und seine Verbindungen. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl	416
XL. Ueber einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens. Von R. Lenz	439

Achtes Heft.

Nekrolog	449
Register über die drei Bände des Jahrganges 1869	459

I.

Ueber die Bleisalze der Ameisensäure.

Von

Prof. E. Barfoed *).

Obgleich es eine alte Erfahrung ist, dass eine Lösung von neutralem essigsäuren Bleioxyd eine bedeutende Menge Bleioxyd aufzunehmen und dadurch basische Salze verschiedener Zusammensetzung zu bilden vermag, so liegt erst seit neuerer Zeit eine kleine Mittheilung darüber vor, dass eine Lösung von neutralem ameisensäuren Bleioxyd sich auf ähnliche Weise verhält. In einer Abhandlung in *Annales de chimie et de physique*, t. 46, 1856, p. 487, Anmerkung, führt Berthelot nämlich Folgendes an: J'ai constaté que le formiate de plomb peut dissoudre directement une grande quantité d'oxyde de plomb et former un sel basique soluble et alcalin analogue à l'acétate tribasique. Un formiate tribasique: $C_2HO_3, 3PbO$, se dépose sous forme d'écaillés cristallines, si l'on ajoute à une solution tiède de formiate de plomb de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur louchisse, et si l'on laisse refroidir. Ce sel, séché à 110 degrés, renferme 89 centièmes d'oxyde de plomb; la formule indique 90 centièmes. Allein hierauf beschränkt sich auch meines Wissens alles was man bis jetzt von basischen Bleisalzen der Ameisensäure kennt. Ich werde daher eine Untersuchung hier mittheilen, welche die Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Salze näher beleuchtet.

Neutrales ameisensaures Bleioxyd.

Ueber dieses Salz habe ich nur ein Paar Bemerkungen in Bezug auf seine Löslichkeit zu machen. Es wird nämlich

*) Aus: Det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Oversigter, 1869.

überall als in 36 Th. kaltem Wasser löslich angeführt, allein nach einigen Bestimmungen, die ich vorgenommen habe, weil ich Zweifel über die Richtigkeit dieser Angabe bekam, ist es nicht so löslich. Die angewandte Auflösung wurde in der Wärme von einer solchen Stärke bereitet, dass sie durch Abkühlung eine reichliche Krystallisation gab, und stand in einer geschlossenen Flasche mehrere Tage bei einer constanten Temperatur von 16° (im September), ehe sie benutzt wurde. Das Salz selbst war auf gewöhnliche Weise dargestellt und gab durch Erhitzung die richtige Menge Bleioxyd (75,1 p.C.).

- I. 57,416 Grm. Auflösung gaben durch Fällung mit Schwefelsäure u. s. w. 0,91 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, Diesem entspricht 0,892 Grm. ameisensaures Bleioxyd, welches also in 56,524 Grm. Wasser gelöst war.
- II. 54,606 Grm. gaben auf dieselbe Weise 0,86 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,843 Grm. ameisensaures Bleioxyd.
- III. 10,962 Grm. gaben durch Eintrocknen und Erhitzen 0,13 Grm. Bleioxyd = 0,173 Grm. ameisensaures Bleioxyd.

Hiernach löst sich das Salz in 63,3 (I), 63,8 (II), 62,4 (III), im Durchschnitt also in ungefähr 63 Th. kaltem Wasser*).

Ueber seine Löslichkeit in kochendem Wasser liegen keine Angaben vor und ich habe darum auch sie bestimmt. Die Auflösungen wurden in der Wärme von einer solchen Stärke bereitet, dass sie beinahe gesättigt waren, dann in einem Kolben rasch eingekocht, bis sich während des Kochens auf dem Boden des Kolbens Krystalle absetzten, und an diesem Punkte in gewogenen Flaschen schnell decantirt. Nach Abkühlung wurden sie gewogen u. s. w.

*) Es sieht beinahe aus, als rühre die ältere Angabe, welche von Arvidson stammt (Joh. Afgelius Arvidson et Pet. Oehr, Dissertatio chemica de acido formicarum, Upsal. 1777) von einem Schreib- oder Druckfehler von 36 statt 63 her. Was sonst den Fehler veranlasst haben mag, geht nicht aus der Abhandlung hervor, in welcher es von dem Verhalten des Salzes gegen destillirtes Wasser nur heisst: *hujus autem 1 pars in calore medio $\frac{1}{36}$ crystallorum suscipere valet.*

- I. 27,92 Grm. Auflösung gaben durch Eintrocknen unter 100° einen Rest von 4,483 Grm. ameisensaurem Bleioxyd. Diese Menge war also in 23,437 Grm. Wasser gelöst.
- II. 35,205 Grm. Auflösung hinterliessen bei derselben Behandlung 5,245 Grm. ameisensaures Bleioxyd.
- III. 38,947 Grm. Auflösung gaben auf dieselbe Weise 5,803 Grm. ameisensaures Bleioxyd.

Hiernach löst sich das Salz in 5,23 (I), 5,71 (II), 5,71 (III), oder im Durchschnitt in 5½ Th. kochendem Wasser.

Noch will ich hinzuzufügen, dass eine Auflösung von neutralem ameisensauren Bleioxyd nicht anhaltendes Sieden verträgt, ohne eine merkliche Menge Ameisensäure zu verlieren. Dieses zeigt sich dadurch an, dass die Dämpfe blaues Lakmuspapier röthen und mit salpetersaurem Silberoxyd getränktes Papier bräunen. Der zurückbleibende Theil der Auflösung hat daher auch eine alkalische Reaction und trübt sich an der atmosphärischen Luft.

Zweibasisches ameisensaures Bleioxyd.

Diese Verbindung bildet sich durch Behandlung einer Auflösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Aequivalente Bleioxyd. Sie wird leicht in krystallisirtem Zustande erhalten, wenn eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung von neutralem ameisensauren Bleioxyd in einer Flasche mit dem fein pulverisirten Bleioxyd unter fleissigem Umschütteln hingestellt wird. Das Salz entsteht auch — und dann selbstverständlich mit einer grösseren Ausbeute — wenn man eine siedende drei- bis viermal so starke Auflösung von dem neutralen Salze mit Bleioxyd behandelt, dann in einer verschlossenen Flasche auf 100° bis zur vollständigen Klärung erhitzt und darauf langsam abkühlen lässt. Das basische Salz setzt sich dann in wasserhellen Krystallen ab, welche man nach Abgiessen der Mutterlauge durch schnelles Abspülen mit Wasser von etwas kohlensaurem Bleioxyd, welches sich durch die Einwirkung der Luft auf die Flüssigkeit ausscheidet, befreit. Darauf drückt man sie zwischen Papier ab und trocknet sie vollständig über Chlorcalcium. Um das Salz

gleich rein zu bekommen, habe ich reines Bleioxyd, welches durch passendes Erhitzen von reinem kohlen-sauren Bleioxyd bereitet war, angewandt; aus salpetersaurem Bleioxyd dargestelltes Oxyd wird wegen der grösseren Dichte schwieriger angegriffen.

Das zweibasische ameisensaure Bleioxyd bildet farblose, glänzende, schwere, nadelförmige, ein Paar Millimeter lange Krystalle und gleicht dem neutralen Salze. Lässt man es in der oben genannten durch Sieden bereiteten Auflösung gleich, also ohne dass diese sich durch Stehen in der Wärme geklärt hat, auskrystallisiren, so hat es gewöhnlich eine etwas gelbliche Farbe. In der Kälte ist es etwas mehr, in der Wärme aber etwas weniger löslich als das neutrale Salz (s. unten), aber es unterscheidet sich von diesem wesentlich dadurch, dass seine Auflösung stark alkalisch ist und mit Kohlensäure einen reichlichen Niederschlag giebt. Es ist wie das neutrale Salz in Weingeist unlöslich, und seine wässrige Lösung wird durch Zusatz von etwa sechsmal so viel Weingeist und Stehen in 12—24 Stunden so vollständig gefällt, dass sie nach der Filtration nur noch eine schwache bräunliche Farbe durch Schwefelwasserstoff annimmt.

Wie angedeutet, besteht dieses Salz aus $2\text{PbO}, \text{C}_2\text{HO}_3$, und enthält kein Wasser. Nach Stehen über Chlorcalcium gaben nämlich:

- I. 3,867 Grm. durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,649 Grm. Kohlensäure = 0,54575 Grm. Ameisensäure.
- II. 1,909 Grm. hinterliessen durch Erhitzen 1,637 Grm. Bleioxyd.
- III. 1,0245 Grm. von einer anderen Darstellung gaben auf dieselbe Weise 0,877 Grm. Bleioxyd.

Die angeführte Formel erfordert:

		Gef.
Ameisensäure	14,23 p.C.	14,11
Bleioxyd	85,77 „	85,75 85,6

Ueber Chlorcalcium verändern die Krystalle ihr Aussehen gar nicht und dürften schon deshalb im ursprünglichen Zustande als wasserfrei angenommen werden. Zur bestimmten Auskunft darüber habe ich sie indessen untersucht, nach-

dem ich sie nur zwischen Papier abgedrückt und eine kurze Zeit unbedeckt hingelegt hatte. Nach Verlauf einer Stunde, wo sie noch einige Adhäsion zeigten und also nicht ganz lufttrocken waren, gaben sie 84,8 p.C. Bleioxyd, und eine halbe Stunde später 85,2 p.C. Bei einer Zusammensetzung $2\text{PbO}, \text{C}_2\text{HO}_3 + \text{HO}$ würden sie im lufttrocknen Zustande nur 82,9 p.C. PbO , also noch weniger, gegeben haben.

Um die Löslichkeit des Salzes, sowohl in kaltem wie in kochendem Wasser zu bestimmen, habe ich die folgenden Versuche nach dem für das neutrale Salz angeführten Verfahren angestellt.

A. Löslichkeit in kaltem Wasser.

- I. 52,021 Grm. Auflösung gaben durch Fällung mit Schwefelsäure u. s. w. 1,0055 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,863 Grm. zweibasisches ameisensaures Bleioxyd, welches also in 51,158 Grm. Wasser gelöst war.
- II. 51,447 Grm. Auflösung gaben auf dieselbe Weise 1,0115 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,868 Grm. zweibasisches ameisensaures Bleioxyd.
- III. 9,567 Grm. Auflösung hinterliessen durch Eintrocknen und Erhitzen 0,1385 Grm. Bleioxyd = 0,161 zweibasisches ameisensaures Bleioxyd.

B. Löslichkeit in siedendem Wasser.

- IV. 39,827 Grm. Auflösung gaben 4,22 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 3,621 Grm. zweibasisches ameisensaures Bleioxyd.
- V. 36,968 Grm. Auflösung gaben 3,91 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 3,355 Grm. zweibasisches ameisensaures Bleioxyd.

Hiernach löst sich 1 Theil des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur in 59,3 (I), 58,4 (II), 58,4 (III) Th. Wasser, und bei 100° in 10 (IV und V) Th., also ungefähr in $58\frac{1}{2}$ Th. kaltem und in 10 Th. warmem Wasser.

Ausser auf diese Art kann das zweibasische ameisensaure Bleioxyd auch durch Zusatz von 1 Aeq. Alkali zu einer Lösung von 2 Aeq. des neutralen Salzes gebildet werden. Ich habe dabei sowohl Ammon als auch Natron angewendet, so z. B. 20 Grm. neutrales ameisensaures Bleioxyd in 180 Grm.

siedendem Wasser gelöst, darauf 67,5 C.C. Normalammon oder Normalnatron zugesetzt und die Mischung in einem geschlossenen Glase zur Krystallisation hingestellt. Das Ammon wird am besten auf einmal und ohne weiteres Sieden zugesetzt; das Natron dagegen allmählich und unter Kochen. Ueber Chlorcalcium getrocknet, hinterliess das durch Ammon dargestellte Salz beim Erhitzen 85,4 p.C. Bleioxyd und das durch Natron dargestellte 85,74 p.C. Das erstere bildete die gewöhnlichen kurzen dicken Nadeln, das letztere trat theilweise in sehr feinen Nadeln zu ähnlichen Gruppen vereinigt wie das folgende dreibasische Salz auf.

Dreibasisches ameisensaures Bleioxyd.

Das dreibasische ameisensaure Bleioxyd wird durch Kochen einer Lösung des neutralen Salzes mit 2 Aeq. Bleioxyd gebildet. Bei Anwendung von ungefähr 60—70mal so viel Wasser als das neutrale Salz wiegt, erhält man eine vollständige Lösung, welche wohl anfangs etwas trübe von einer geringen Menge durch die Einwirkung der Luft gebildeten kohlen-sauren Bleioxyds sein kann, sich aber durch Stehen in einer verschlossenen Flasche ohne weiteres Absetzen klärt. Das Bleioxyd wird am besten nach und nach und mit Wasser fein angerieben zugesetzt; es löst sich dann einigermaßen leicht auf, so dass die Mischung recht bald die gelbliche Farbe, welche sie gleich nach jedem Zusatze annimmt, verliert. Bedeutend weniger Wasser, als hier angeführt, darf man nicht anwenden, weil sich sonst ein Theil des basischen Salzes gegen den Schluss des Siedens von einer so voluminösen Beschaffenheit ausscheidet, dass er die ganze Flüssigkeit erfüllen kann. Der Niederschlag hat eine graugelbe Farbe, weil er einen Theil unverändertes Bleioxyd umschliesst.

Aus der klaren Lösung kann nun das dreibasische Salz auf zwei Wegen in fester Form erhalten werden. *Entweder* kocht man die Lösung in einem Kolben ein, bis sie einen voluminösen krystallinischen Niederschlag abzusetzen anfängt, und stellt sie darauf in einem verschlossenen Glase zur Krystallisation hin. Das Salz setzt sich alsdann in dünnen, oft haarfeinen Nadeln ab, welche leicht eine Länge von mehreren

Centimetern erreichen und gern in strahlenförmigen Gruppen vereinigt sind; aber das Auskrystallisiren geht langsam vor sich und dauert mehrere Tage. Oder man setzt drei- bis viermal so viel Weingeist hinzu und lässt die Mischung in einem verschlossenen Glase stehen. Es tritt bald nach dem Zumischen eine Trübung ein, und im Verlaufe der nächsten Tage setzt sich allmählich ein überaus voluminöser weisser Niederschlag ab, welcher schon für das blosse Auge ein krystallinisches Aussehen besitzt, und unter dem Mikroskop als ein Netzwerk feiner zusammengefilzter Nadeln erscheint. Oft sind die Nadeln in ziegel- oder garbenförmigen Gruppen zusammengehäuft, und häufiger von einer solchen Länge und Biagsamkeit, dass sie das Aussehen zusammengeschlungener Haare oder dergl. in täuschendem Grade besitzen. Von diesen zwei Methoden ziehe ich die erste vor, nicht weil sie leichter oder schneller als die zweite ist, sondern weil sie besser ein ungemischtes Salz giebt. Denn der Weingeist wird auch die in der Lösung möglicherweise enthaltenen anderen Salze niederschlagen, und es ist nicht ganz leicht, die Bildung solcher zu vermeiden. Wendet man gerade 2 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. neutrales Salz an, so wird die Lösung ein wenig von dem zweibasischen Salze enthalten, weil immer etwas kohlen-saures Bleioxyd ausgeschieden wird. Nimmt man dagegen mehr als 2 Aeq. Bleioxyd, so kann sich vielleicht davon mehr auflösen, als das dreibasische Salz erfordert. Um den krystallinischen Niederschlag, der wegen seiner voluminösen Beschaffenheit viel Mutterlauge zurückhält, so schnell als möglich von dieser zu trennen und einer Veränderung durch die atmosphärische Kohlensäure vorzubeugen, filtrirt man am besten durch Leinwand, welche zuletzt noch das Abpressen einer bedeutenden Menge Flüssigkeit gestattet. Darauf drückt man das Salz zwischen Papier ab und trocknet es vollständig über Chlorcalcium oder Schwefelsäure.

Wie oben angedeutet, bildet das dreibasische ameisen-saure Bleioxyd ungefärbte oder weisse, seidenglänzende, feine, nadelförmige Krystalle, welche oft in Gruppen vereinigt sind. Sie besitzen ein ausgezeichnet schönes zeolithähnliches Aus-

sehen, so lange sie von der Mutterlauge umgeben sind, aber nach dem Abgiessen dieser fallen sie wegen der Biegsamkeit der Nadeln zusammen. In kaltem Wasser ist es etwas löslicher als die vorgehenden Salze, welches schon daraus hervorgeht, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gesättigte Lösung von dem neutralen Salze nach dem Kochen mit dem Bleioxyd nichts, oder so gut wie nichts von dem basischen Salze absetzt, obgleich 1 Gewichtstheil von jenem $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile von diesem gebildet hat. Die Lösung des Salzes ist stark alkalisch und giebt mit Kohlensäure einen reichlichen Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen verliert sie Ameisensäure, wie die Lösungen der vorgehenden Salze.

Dass das Salz aus 3 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Ameisensäure bestehen muss, folgt schon aus der Art, wie es dargestellt ist, und wird auch durch die Analyse bestätigt.

I. 5,952 Grm. der über Chlorcalcium getrockneten Substanz gaben durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,719 Grm. Kohlensäure = 0,6046 Grm. Ameisensäure.

II. 5,696 Grm. gaben auf dieselbe Art 0,686 Grm. Kohlensäure = 0,5769 Grm. Ameisensäure.

III. 2,0905 Grm. hinterliessen beim Erhitzen 1,878 Grm. Bleioxyd.

IV. 1,825 Grm. gaben nach dem Erhitzen 1,640 Grm. Bleioxyd.

Die Formel $3\text{PbO}, \text{C}_2\text{HO}_3$ verlangt:

		Gef.	
Ameisensäure . . .	9,96 p.C.	10,16	10,13
Bleioxyd	90,04 „	89,84	89,86

Auch dieses Salz ist vom Anfange an wasserfrei. Nachdem es nur zwischen Papier abgedrückt war und etwa zwei Stunden an offener Luft bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, hinterliess es 88,8 p.C. Bleioxyd. Mit 2 oder 1 Aeq. Wasser würde es in trockenem Zustande 85,9 oder 87,9 p.C. Bleioxyd gegeben haben, lufttrocken also noch weniger.

Für die Bestimmung seiner Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung, unmittelbar nach ihrer Darstellung aus dem neutralen Salze und Bleioxyd, in einem Kolben passend eingekocht, dann in eine Flasche gegossen und zur Krystallisation bei einer Temperatur, die Tag und

Nacht von 18 bis 12^o wechselte, acht Tage lang hingestellt. Von der klaren Mutterlauge der in reichlicher Menge abgesetzten Krystalle wurde darauf ein Theil für den Versuch angewandt.

- I. 13,464 Grm. gaben durch Eintrocknen und Erhitzen 0,454 Grm. Bleioxyd. Diesem entspricht 0,504 Grm. dreibasisches ameisensaures Bleioxyd, welches also in 12,96 Grm. Wasser gelöst war.
- II. 52,97 Grm. gaben durch Fällung mit Schwefelsäure u. s. w. 2,428 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 1,985 Grm. dreibasisches ameisensaures Bleioxyd.
- III. 28,042 Grm. Auflösung von einer anderen Darstellung gaben durch Eintrocknen und Erhitzen 0,974 Grm. Bleioxyd = 1,082 Grm. dreibasisches ameisensaures Bleioxyd.

Hiernach löst sich 1 Th. des Salzes in 25,7 (I), 25,7 (II), 24,9 (III), oder in ungefähr 25¹/₂ Th. kaltem Wasser. Noch muss ich bemerken, dass es wegen der langsamen Krystallisation nöthig ist, die Lösung so lange, wie oben angeführt, stehen zu lassen. So enthielt dieselbe Lösung, welche unter I angewandt wurde, nach nur 24stündigem Stehen 1 Th. Salz in 16 Th. Wasser gelöst.

Für die Bestimmung der Löslichkeit in siedendem Wasser wurde die Lösung, gleich nach ihrer Darstellung, auf die oben angegebene Art in einem Kolben eingekocht, bis sie einen krystallinischen Niederschlag in reichlicher Menge absetzte, dann klar in eine gewogene Flasche abgegossen und zur Abkühlung und Wägung hingestellt. Nachdem der Inhalt der Flasche wieder in Wasser und ein wenig Essigsäure vollständig gelöst war, wurde Schwefelsäure zugesetzt u. s. w.

- I. 39,223 Grm. Lösung gaben 5,66 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 4,626 Grm. dreibasisches ameisensaures Bleioxyd. Diese Menge war also in 34,597 Grm. Wasser gelöst;
- II. 44,532 Grm. Lösung gaben 6,5 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 5,313 Grm. dreibasisches ameisensaures Bleioxyd;

oder 1 Th. des Salzes löst sich in 7,49 (I), 7,38 (II), oder in ungefähr $7\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser.

Wie sich aus dem Vorhergehenden vermuthen liess, kann das dreibasische ameisensaure Bleioxyd auch durch Behandlung des neutralen mit $\frac{2}{3}$ Aeq. Natron gebildet werden. Löst man z. B. 20 Grm. neutrales ameisensaures Bleioxyd in 200 C.C. siedendem Wasser auf und setzt dazu unter stetem Kochen und allmählich 90 C.C. Normalnatron, so verhält diese Mischung sich wie die aus dem neutralen Salze und freiem Bleioxyd dargestellte Lösung; sie setzt nach einigem Einkochen denselben krystallinischen Niederschlag ab, und giebt dann auch durch Abkühlen und Stehen in einigen Tagen die schönen, zeolithähnlichen Gruppen nadelförmiger Krystalle. Nach Abgiessen und Abpressen der Mutterlauge, Abspülen mit Wasser u. s. w. gab das auf diese Weise erhaltene Salz durch Erhitzen 89,5 p.C. Bleioxyd. Dass dasselbe Salz auch auf ähnliche Art durch Ammon gebildet werden kann, hat Berthelot gezeigt (s. oben); aber dabei muss ich doch bemerken, dass man mehr als 2 Aeq. Ammon gegen 3 Aeq. neutrales Salz anwenden muss. In zwei Versuchen, bei welchen die genannten 90 C.C. Normalnatron durch 90 C.C. Normalammon ersetzt wurden, ohne dass die Mischung gekocht wurde, erhielt ich ein Salz, welches das eine Mal 86 p.C. und das andere Mal 86,7 p.C. Bleioxyd hinterliess.

Vierbasisches ameisensaures Bleioxyd.

Ich habe oben angeführt, dass eine Lösung von neutralem ameisensauren Bleioxyd durch Kochen mit mehr als 2 Aeq. Bleioxyd etwas von dem angewandten Ueberschusse aufnehmen vermag, und dass der Niederschlag, welchen eine solche Lösung mit Weingeist giebt, daher auch beim Verbrennen mehr Bleioxyd, als dem dreibasischen Salze entspricht, hinterlässt. Was bei dieser Gelegenheit gebildet wird, ist vierbasisches und nicht, wie man vermuthen konnte, sechsbasisches ameisensaures Bleioxyd.

Um dieses vierbasische Salz darzustellen, habe ich *theils* eine einigermaassen starke Lösung von dem dreibasischen Salze während einer halben Stunde und unter Ersatz des ver-

dampften Wassers mit reichlichem Bleioxyd gekocht, *theils* eine klare, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von demselben Salze in einer verschlossenen Flasche mehrere Wochen bei 100° und unter fleissigem Umschütteln mit dem Bleioxyd stehen lassen. In beiden Fällen setzt sich eine nicht unbedeutende Menge eines ziemlich voluminösen, schmutziggelben Niederschlages ab, welcher unter dem Mikroskop als ein Gemisch von kleinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen und unverändertem Bleioxyd erscheint. Nach beendigter Erwärmung wurde die Mischung mehrere Tage zur vollkommnen Klärung hingestellt, ~~ehe~~ sie weiter in Gebrauch genommen wurde.

Um die Zusammensetzung des Salzes zu bestimmen, habe ich sowohl die Lösung als auch den Niederschlag untersucht. Zunächst fällte ich die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure von einer solchen Stärke, dass 10 C.C. 35 C.C. $\frac{1}{10}$ Normalnatron entsprachen, und bestimmte darauf in dem Filtrate von dem schwefelsauren Bleioxyd die Menge der freien Säuren (der Ameisensäure und den Ueberschuss der Schwefelsäure) durch Titrirung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron. Nach Wägung des schwefelsauren Bleioxyds hatte ich also nicht nur das Bleioxyd bestimmt, sondern auch die nöthigen Data für die Berechnung der Ameisensäure. Um zugleich die Löslichkeit des Salzes bestimmen zu können, wurden die Lösungen gewogen.

I. 73,67 Grm. Lösung (durch Digestion während dreier Wochen bereitet) gaben mit 30,45 C.C. Schwefelsäure 1,057 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; das Filtrat wurde durch 54,75 C.C. Natron neutralisirt. Dieses giebt 0,7779 Grm. Bleioxyd und 0,0664 Grm. Ameisensäure.

II. 60,43 Grm. Lösung (durch sechs Wochen lange Digestion bereitet) gaben mit 19,9 C.C. Schwefelsäure 0,695 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; das Filtrat wurde durch 35,45 C.C. Natron neutralisirt. Dieses giebt 0,5115 Grm. Bleioxyd und 0,0432 Grm. Ameisensäure.

In einem Theile des Niederschlages, welcher also eine Mischung von dem neuen Salze, freiem Bleioxyd und etwas kohlenurem Bleioxyd war, bestimmte ich, nach dem Trocknen

desselben über Chlorcalcium, sorgfältiger Mischung und neuem Trocknen, die Menge des basischen Salzes durch vollständiges Ausstossen mit siedendem Wasser auf einem getrockneten und gewogenen Filter, Trocknen und Wägen des Filters mit Inhalt. Darauf wurde in einem anderen Theile die ganze Menge Bleioxyd, und endlich das Bleioxyd in dem Unlöslichen ermittelt, woraus dann das Bleioxyd in dem basischen Salze sich berechnen liess. Auf solche Weise fand ich, dass

III. 1,8935 Grm. Salz (durch Kochen bereitet) 1,749 Grm. Bleioxyd enthielten.

Der Formel $4\text{PbO},\text{C}_2\text{HO}_3$ entspricht:

		Gef.		
Ameisensäure .	7,66 p.C.	7,86	7,81	
Bleioxyd . .	92,34 "	92,14	92,19	92,37

woraus zugleich hervorgeht, dass das Salz nach dem Trocknen über Chlorcalcium wasserfrei ist. Da die Versuche I und II dasselbe Resultat gegeben haben, obgleich die Digestion bei dem letzten drei Wochen länger als bei dem ersten dauerte, scheint der Schluss auch berechtigt zu sein, dass auf diesem Wege kein höheres basisches, namentlich kein sechsbasisches Salz sich bilden kann.

Dass das vierbasische ameisensaure Bleioxyd weniger löslich ist als die vorhergehenden Salze, geht schon aus seiner Darstellung hervor, und zeigt sich auch gleich aus den unter I und II angeführten Zahlen, wonach 73,63 und 60,43 Grm. Lösung resp. 0,8443 und 0,5547 Grm. Salz enthielten. Daraus folgt, dass 1 Th. des Salzes in 86 (I) und in 108 (II) Th. Wasser gelöst war. Zwischen diesen Resultaten ist allerdings ein nicht unbedeutender Unterschied, allein er kann gewiss nur der ungleich starken Abkühlung, welcher die Lösungen während ihrer Klärung ausgesetzt waren, zugeschrieben werden. Der Versuch I wurde im Mai angestellt, der Versuch II dagegen im Januar, wo die Temperatur des Laboratoriums Nachts 10—12° niedriger lag. Auch haben andere Versuche derselben Art ähnliche Resultate gegeben; davon will ich jedoch nur einen, welcher auch im Januar angestellt wurde und für welchen die Mutterlauge von dem unter III benutzten Niederschlage angewandt wurde, erwähnen; er

ergab, dass 1 Th. Salz in 104 Th. Wasser gelöst war. Ich glaube daher annehmen zu können, dass 1 Th. Salz bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 90 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. In Weingeist löst es sich nicht, und lässt sich darum auch durch denselben aus der wässrigen Lösung fällen; es hat dann eine ziemlich voluminöse Beschaffenheit und erscheint unter dem Mikroskop als pinsel- oder garbenförmige Gruppen feiner Nadeln.

Dass die basischen ameisensauren Bleisalze Niederschläge mit Kali- oder Natronsalzen derjenigen Säuren, welche mit Bleioxyd unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden, hervorbringen, ist eine Selbstfolge, und dass sie wie die basischen essigsauren Bleisalze zur Bildung basischer Bleisalze solcher Säuren benutzt werden können, davon habe ich mich durch mehrere Versuche überzeugt. Auch habe ich auf diesem Wege mehrere basische Salze, welche ich als ganz neue ansehen muss, dargestellt, allein, indem ich hoffe, bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückzukommen, will ich hier nur das *zweibasische schwefelsaure Bleioxyd* anführen. Es entsteht als ein weisser, etwas voluminöser, aber durch und durch krystallinischer Niederschlag, wenn eine Lösung von zweibasischem ameisensauren Bleioxyd einer warmen Lösung von überschüssigem schwefelsauren Natron zugesetzt wird, und zeigt sich alsdann unter dem Mikroskop in recht grossen wasserhellen Nadeln oder in schmalen, oft gezähnten oder klüftigen Blättchen; aus einer kalten Lösung ausgeschieden, ist es anfangs unkrystallinisch, geht aber durch Stehen theils in klare Krystalle, theils in undurchsichtige, mit kleinen Nadeln besetzte Körner allmählich über. Gegen Wasser verhält sich das Salz ungefähr wie das neutrale schwefelsaure Bleioxyd; es ist also nicht ganz unlöslich darin, aber von Säuren, wie schwacher Essigsäure u. dergl. wird es leicht angegriffen und giebt dann eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd oder dergl. unter Abscheidung von gewöhnlichem schwefelsauren Bleioxyd. Beim Erhitzen schmilzt es leichter als das neutrale Salz und nimmt dann eine gelbe

Farbe an, aber durch Abkühlung wird es wieder weiss *). Seine Zusammensetzung bestimmte ich durch Behandlung einer willkürlichen Menge von dem nur ausgestauten Niederschlage mit Schwefelwasserstoffwasser u. s. w. Ich bekam dadurch 1,636 Grm. Schwefelblei = 1,5265 Grm. Bleioxyd und 0,805 Grm. schwefelsaurem Baryt = 0,2763 Grm. Schwefelsäure. Ueber Chlorcalcium getrocknet verlor es durch starke und anhaltende Wärme nur 0,4 p.C. und war also wasserfrei.

Die Formel $2\text{PbO},\text{SO}_3$ verlangt:

		Gef.
Bleioxyd	84,79 p.C.	84,67
Schwefelsäure	15,21 „	15,33

Da das hier nachgewiesene Vermögen der Schwefelsäure, auf nassem Wege ein basisches Bleisalz zu bilden, leicht die Frage hervorruft, wie sich die nahestehende Selensäure unter solchen Umständen verhalte, will ich noch bemerken, dass eine warme Lösung von selensaurem Natron mit zweibasischem ameisensauren Bleioxyd einen Niederschlag giebt, welcher eine so grosse Aehnlichkeit mit dem oben genannten zweibasischen schwefelsauren Bleioxyd besitzt, dass ich nicht daran zweifle, es sei das entsprechende selensaure Salz. Es bildet ähnliche wasserhelle Krystalle und wird nach Ausstüssen leicht von schwacher Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Schliesslich werde ich mit einigen Worten einer Anwendung erwähnen, welche man bei der Analyse einer Mischung von Ameisensäure mit mehreren anderen Säuren derselben homologen Reihe, namentlich mit Essigsäure, von der Unlös-

*) Ich darf nicht unterlassen hier zu bemerken, dass Berthier gezeigt hat, dass schwefelsaures Bleioxyd sich in verschiedenen Verhältnissen mit Bleioxyd zusammenschmelzen lässt, und dass namentlich eine Mischung nach gleichen Aequivalenten leichter als das neutrale Salz schmilzt und durch Abkühlung eine weisse krystallinische Masse giebt, welche er ausdrücklich als ein sous-sulfate de plomb bezeichnet (s. Berthier, *Traité des essais par la voie sèche*, 1834, T. I, p. 515). Auf *trocknem Wege* dargestellte basische schwefelsaure Bleisalze sind also nicht etwas Neues.

lichkeit der ameisen-sauren Bleisalze in Weingeist machen kann. Es ist nämlich klar, dass die Essigsäure nicht in einer solchen Mischung geradezu durch die bekannte, auf Bildung alkalisch reagirender Bleisalze hinausgehende Reaction nachgewiesen werden kann, weil die Ameisensäure sich auf dieselbe Weise verhält. Aber das zweibasische essigsäure Bleioxyd ist wie das neutrale Salz in Weingeist löslich, und mit Rücksicht darauf kann die genannte Reaction auf folgende Art geändert werden: Die gegebene Mischung, in welcher ich der Einfachheit wegen die beiden Säuren als im freien Zustande anwesend voraussetze, wird wie gewöhnlich mit dem Bleioxyd erwärmt; sobald aber die alkalische Reaction deutlich hervorgetreten ist, wird die Behandlung abgebrochen, um die Bildung des in Weingeist schwerlöslichen dreibasischen essigsäuren Bleioxyds zu vermeiden. Darauf wird die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit mit fünf- bis sechsmal soviel Weingeist gemischt und in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden hingestellt. Dadurch schlägt sich das ameisen-säure Bleioxyd nieder, wogegen das essigsäure gelöst bleibt, was sich dadurch kund giebt, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt u. s. w. Auf ähnliche Weise wie die Essigsäure verhalten sich auch die anderen nahestehenden Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$. Ich habe Versuche mit der Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure angestellt und gefunden, dass sie alle durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd eine alkalische Reaction annehmen, und dass die gebildeten Lösungen die alkalische Reaction durch Mischen mit Weingeist und Stehen nicht verlieren. Bezüglich der Capronsäure bemerke ich noch, dass die wässrige Lösung eine verhältnissmässig schwache Reaction besitzt und dass das Ungelöste durch Zusatz von Weingeist eine stark alkalisch reagirende Lösung giebt, so dass das basische Salz hier in Weingeist löslicher als in Wasser ist.

Kopenhagen, November 1869.

II.

Ueber neue Schwefelsalze.

Von

R. Schneider.(Aus den Ann. d. Phys. u. Chem. **186**, 460 u. **188**, 299.)

Es ist die allgemeine Ansicht, dass im Kupferkies und im Buntkupfererz das Eisen als Sesquisulfuret enthalten sei und dass dasselbe darin die Rolle einer schwachen Sulfosäure spiele. Die Richtigkeit dieser Ansicht, die, wenn sie auch als wahrscheinlich gelten darf, doch noch nicht als völlig erwiesen betrachtet werden kann, würde eine bedeutende Stütze erhalten, wenn es gelänge, auf künstlichem Wege Schwefelsalze darzustellen, in denen nachweislich Eisensesquisulfuret als Sulfosäure fungirt. Bis jetzt sind meines Wissens derartige Verbindungen nicht beobachtet worden. Ich bin kürzlich so glücklich gewesen, eine solche aufzufinden, die auffallender Weise der Aufmerksamkeit der Chemiker bis jetzt entgangen ist. Dieselbe ist im Folgenden beschrieben.

1) Schwefelkalium-Schwefeleisen *).

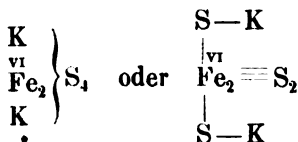
Zur Darstellung dieser schönen Verbindung schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. trockenem kohlen-sauren Kalium und 6 Th. Schwefel in einem etwas geräumigen Tiegel zusammen, bis die Masse in gleichmässigen und ruhigen Fluss gekommen ist. Die erkaltete Schmelze giebt an Wasser viel Schwefelkalium und unterschweflig-saures Kalium ab unter Hinterlassung einer grossen Menge dünner, biegsamer, glänzender Krystallnadeln von purpurbrauner Farbe, die auf das innigste, ich möchte sagen filzartig mit einander verwachsen zu sein pflegen. Diese Krystalle stellen die neue Verbindung dar. Am schönsten habe ich dieselben erhalten, als der Schmelze $\frac{1}{6}$ vom Gewichte der Pottasche an trockner Soda zugesetzt wurde. Die Ausbeute entspricht genau der angewandten Eisenmenge und sie trägt für einen Theil Eisen etwa 2,8 Th..

*) Vergl. dies. Journ. **107**, 10 u. 64.

Die mit dieser Substanz nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

- 1) 0,603 Grm. (bei 120° getrocknet), durch Salzsäure zersetzt, gaben 0,305 Grm. Eisenoxyd und 0,329 Grm. schwefelsaures Kalium.
- 2) 0,778 Grm. (bei 120° getrocknet), durch Schmelzen mit dem doppelten Gewicht Aetzkali und dem vierfachen Gewicht Salpeter zersetzt, gaben 2,278 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,396 Grm. Eisenoxyd.

Diese Zahlen führen zu der im Sinne der älteren Schule sich verstehenden Aequivalentformel $\text{KS,Fe}_2\text{S}_3$, die in moderner Ausdrucksweise sich folgendermaassen gestaltet:



		Ber.	Gef.	
			I.	II.
K_2	78,26	24,59 p.C.	24,46	—
Fe_2	112,00	35,19 "	35,40	35,63
S_4	128,00	40,22 "	—	40,20
		318,26	100,00	

Das Schwefelkalium - Schwefeleisen bildet lange biegsame, anscheinend zwei- und eingliedrige Krystallnadeln von lebhaftem Glanz und purpurbrauner Farbe. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Bei freiem Luftzutritt erhitzt, verglimmt es unter reichlichem Auftreten von schwefliger Säure zu einem Gemenge von rothem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalium; bei Luftabschluss dagegen kann es ziemlich stark erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, nur färbt es sich in der Hitze etwas dunkler, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Durch Säuren, selbst stark verdünnte, wird die Verbindung mit der grössten Leichtigkeit unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; dabei trübt sich die Flüssigkeit stark unter Ausscheidung von Schwefel — ein Beweis, dass in der Verbindung eine Schwefelungsstufe des Eisens

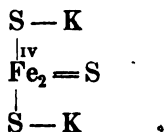
enthalten ist, die mehr Schwefel als das Einfach-Schwefel-eisen enthält.

Wird das Schwefelkalium-Schwefeleisen im Strome von trockenem Wasserstoffgas bis zur Rothgluth erhitzt, so verliert dasselbe $\frac{1}{4}$ seines Schwefelgehalts, also 1 At.; dabei färbt es sich schwarz, behält aber Glanz und krystallinische Beschaffenheit unverändert bei.

Die Zusammensetzung des Reductions-Rückstands ergibt sich aus Folgendem:

0,456 Grm. desselben gaben, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, 1,128 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,256 Grm. Eisenoxyd.

Diesen Zahlen entspricht die Formel KS_2FeS oder



wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Ber.	Gef.
K_2	78,26	27,3 p.C.	—
Fe_2	112,00	39,1 "	39,30
S_3	96,00	33,6 "	33,95
	<hr/> 286,26	100,0 p.C.	

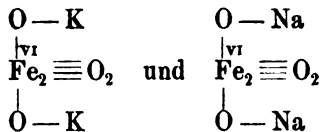
Es wird also unter der Einwirkung des Wasserstoffs das Eisensesquisulfuret, das allem Anschein nach in der Verbindung enthalten ist, in Sulfuret verwandelt. Dem entsprechend ist auch das Verhalten des Reductions-Rückstands gegen verdünnte Salzsäure: er wird dadurch unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und fast ohne alle Ausscheidung von Schwefel zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, die neben Chlorkalium nur Eisenchlorür enthält.

Das im Vorstehenden beschriebene Schwefelsalz kann als das Analogon der Verbindungen von Eisenoxyd mit Kali oder Natron angesehen werden, auf die schon vor längerer Zeit v. Schaffgotsch *) aufmerksam gemacht hat. Nach v. Schaffgotsch treibt 1 At. Eisenoxyd aus schmelzendem Alkalicarbonat 1 At. Kohlensäure aus, sich mit dem Alkali

*) Ann. d. Phys. u. Chem. **43**, 117.

im Verhältniss gleicher Atome verbindend. Doch ist es schwierig, diese Verbindungen völlig unzersetzt zu erhalten, da sie, wenn die Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Alkalicarbonats mit Wasser behandelt wird, einen Theil des Alkalis an dieses abgeben. Selbst wenn man das Auswaschen anstatt mit Wasser mit einer Salmiaklösung bewirkt, enthält nach Salm-Horstmar der Rückstand bei der Kaliverbindung auf 1 At. Eisenoxyd nur 0,8 At. Kali, bei der Natronverbindung auf 1 At. Eisenoxyd sogar nur 0,6 At. Natron.

Trotz alledem kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass die ursprünglichen Verbindungen nach den Formeln $\text{KO, Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{NaO, Fe}_2\text{O}_3$ oder



zusammengesetzt sind. Die Auffindung einer Schwefelverbindung von analoger Constitution möchte immerhin geeignet sein, den vorstehenden Formeln als weitere Stütze und Empfehlung zu dienen.

Schmilzt man Eisenpulver anstatt mit Pottasche und Schwefel mit Soda und Schwefel zusammen, so erhält man nach der Behandlung der Schmelze mit Wasser ein vollkommen gleichmässiges purpurbraunes, aus lauter kleinen zarten Nadeln bestehendes Krystallpulver, das indess ausser Eisen, Natrium und Schwefel eine erhebliche Menge Sauerstoff zu enthalten scheint. Ueber diese Verbindung, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin, soll später Ausführlicheres mitgetheilt werden.

2) Schwefelkalium-Schwefelwismuth.

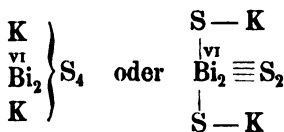
Die Erwägung, dass in der Natur Schwefelsalze vorkommen, in denen, wie z. B. im Kupferwismuthglanz und im Kupferwismutherz, Schwefelwismuth als schwache Sulfosäure zu fungiren scheint, hat mich auch dieses Sulfuret auf sein Verhalten gegen Schwefelkalium prüfen lassen.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Wismuth, 6 Th. trockenem kohlen-saurem Kalium und

6 Th. Schwefel zusammen, bis die Masse ruhig fliesst, so erhält man eine Schmelze, die nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, eine grosse Menge zarter, licht stahlgrauer, lebhaft glänzender Krystallnadeln hinterlässt. Diese werden durch Waschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten. Sie sind Schwefelkalium-Schwefelwismuth, wie die folgenden Zahlen beweisen.

- 1) 0,7255 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben nach der Zersetzung durch Salpetersäure 0,541 Grm. Wismuthoxyd.
- 2) 0,447 Grm. (derselben Bereitung), durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter zersetzt, gaben 0,687 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,3315 Grm. Wismuthoxyd.
- 3) 0,854 Grm. (einer anderen Bereitung) wurden durch heisse Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zersetzt; aus der Lösung wurde das Wismuth durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat das Kalium bestimmt. Das Schwefelwismuth wurde in Wismuthoxyd verwandelt. Es wurden erhalten 0,289 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,638 Grm. Wismuthoxyd.

Diese Zahlen entsprechen der Aequivalentformel KS, BiS_3 , die im modernen Sinne umgeschrieben die folgende Gestalt annimmt:



	Ber.		Gef.		
			I.	II.	III.
K_2	78,26	12,57 p.C.	—	—	12,54
Bi_2	416,00	66,85 "	66,85	66,49	66,98
S_4	128,00	20,58 "	—	21,09	—
	622,26	100,00 p.C.			

Die Eigenschaften des Kalium-Wismuthsulfids sind folgende: Kleine lebhaft metallglänzende Krystallnadeln von hellstahlgrauer Farbe, häufig dadurch, dass mehrere kleinere Exemplare rechtwinklig an einen grösseren Krystall angewachsen sind, zu Aggregaten von kammartigem Ansehen ver-

einigt. Die kleineren Krystalle zeigen an den Enden gewöhnlich eine oktaëdrische Zuspitzung.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Bei Luftabschluss erhitzt, verträgt sie eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen; beim Erhitzen an der Luft dagegen verwandelt sie sich unter schwachem Verglimmen und unter Auftreten schwefliger Säure allmählich in ein schmutzig weisses Pulver, das ein Gemenge von Kaliumsulfat und basischem Wismuthsulfat zu sein scheint. — Von Salzsäure wird die Verbindung, namentlich beim Erwärmen, leicht und vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass das Schwefeleisen und das Schwefelwismuth, während sie in den wässerigen Lösungen der Schwefelalkalimetalle unlöslich sind, sich in schmelzendem Mehrfach-Schwefelkalium bei der Rothglühhitze in bedeutender Menge lösen, ob als solche oder schon mit Schwefelkalium verbunden, darüber lässt sich schwer entscheiden. Sicher ist, dass sie nicht für sich, sondern nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen mit Schwefelkalium verbunden, aus der erkaltenden Schmelze herauskrystallisiren.

Dies Verhalten des Schwefeleisens und des Schwefelwismuths hat mich veranlasst, eine grössere Zahl anderer Schwefelmetalle, die man, wie jene, häufig als positive bezeichnet, auf ihr Verhalten gegen Alkalisulfurete zu prüfen. Ich habe in dieser Richtung zahlreiche Versuche angestellt und bin zu Resultaten gelangt, die, wie ich glaube, Beachtung verdienen.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die meisten schweren Metallsulfurete, die man gewöhnlich als Sulfobasen anspricht, in einem schmelzenden Gemenge von kohlen-saurem Kalium und Schwefel bei der Temperatur der Rothgluth in grösserer oder geringerer Menge löslich sind. So verhält es sich ausser mit Schwefeleisen und Schwefelwismuth, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, mit den Sulfureten von Kupfer, Blei, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt.

In einzelnen Fällen krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten das reine Schwefelmetall; dies ist namentlich der Fall bei Schwefelcadmium *) und Schwefelblei, welches letztere sich aus der erkaltenden Schmelze in Formen (federförmig aneinander gereihten Nadeln) ausscheidet, die von den gewöhnlichen Formen des Bleiglanzes wesentlich verschieden sind.

Häufiger krystallisirt das gelöste Schwefelmetall in einfachen und bestimmten Verhältnissen mit Schwefelkalium verbunden. Dies ist, wie oben gezeigt wurde, das Verhalten des Schwefeleisens und Schwefelwismuths; ähnlich verhält sich unter anderen das Schwefelkupfer. Ich habe beim Zusammenschmelzen von reinem pulverförmigen Kupfer mit kohlen-saurem Kalium und Schwefel eine in prachtvollen, stahlblauen, quadratischen Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die neben Kupfer und Schwefel etwas über 10 p.C. Kalium enthält. Bei gleichzeitiger Anwendung von Eisen und Kupfer in bestimmten Verhältnissen krystallisirt aus der erkaltenden Schmelze eine Verbindung von blendender Schönheit, die nicht nur hinsichtlich des Glanzes und der Farbe, sondern auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem natürlichen Buntkupfererz nahe steht, die aber gleichfalls Kalium als wesentlichen Bestandtheil enthält. — Weiter habe ich auf Zusatz äquivalenter Mengen von Wismuth und Schwefelblei zur Schmelze die Bildung einer in schönen stahlgrauen Nadeln krystallisirenden Verbindung beobachtet. Auch metallisches Platin (als Schwamm) giebt beim Schmelzen mit Pottasche und Schwefel eine schöne, in kleinen blaugrauen sechseckigen Tafeln krystallisirende Verbindung.

3) Schwefelsilber-Schwefeleisen.

Das p. 16 von mir beschriebene Schwefelkalium-Schwefeleisen zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten gegen salpetersaures Silber. Versetzt man nämlich jenes Schwefel-

*) Schon Schüler (Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, 34) hat durch Erhitzen von auf nassem Wege bereitetem Schwefelcadmium mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Kalium und Schwefel krystallisirtes Schwefelcadmium erhalten.

salz, nachdem es in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so findet sofort Einwirkung statt; die anfangs rothbraune Kalium-Verbindung färbt sich schnell dunkler, allmählich ganz dunkel braunschwarz und es verschwindet bis zu einem bestimmten Punkte das zugesetzte Silber schnell aus der Lösung, wobei diese letztere übrigens dauernd neutrale Reaction zeigt. Fügt man so lange Silberlösung in kleinen Portionen hinzu, bis das Silber *nicht mehr schnell* aus der Flüssigkeit verschwindet, so hat man für 1 Mol. der ursprünglichen Kalium-Verbindung sehr nahe 2 Mol. Silbernitrat verbraucht.

Die Lösung enthält in diesem Zeitpunkte, abgesehen von dem geringen Ueberschuss des zugesetzten Silbersalzes und einer sehr geringen, unwesentlichen Menge von Eisen, nur salpetersaures Kalium. Es findet demnach bei der Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Schwefelkalium-Schwefeleisen ein einfacher Austausch des Silbers gegen das Kalium nach äquivalenten Mengen statt. Zum Beweise dafür mögen die folgenden Zahlen dienen:

- 1) 0,504 Grm. Schwefelkalium-Schwefeleisen in der vorstehend beschriebenen Weise behandelt, gebrauchten 34 C.C. Silberlösung, die in C.C. 0,01 Grm. Silber enthielt.
- 2) 1,011 Grm. gebrauchten bei gleicher Behandlung 68,5 C.C. derselben Silberlösung.

	Schwefelkallium-Schwefeleisen	Darin enthaltene K-menge	Dem entsprechende Ag-menge	Verbrauchte Ag-menge
1.	0,504 Grm.	0,1235 Grm.	0,342 Grm.	0,340 Grm.
2.	1,011 "	0,2476 "	0,683 "	0,685 "

Hiernach ist klar, dass die Wirkung des Silbernitrats auf das Schwefelkalium-Schwefeleisen im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:



Dem entspricht auch die Ausbeute an Schwefelsilber-Schwefeleisen; dieselbe betrug bei den verschiedenen Berei-

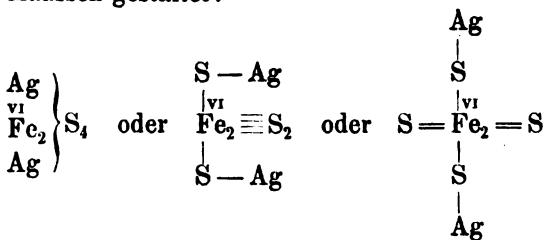
tungen für 1 Th. der angewandten Kalium-Verbindung etwas mehr als 1,4 Th.; sie soll nach der obigen Zersetzungsgleichung 1,42 Th. betragen.

Dass die bei der hier beschriebenen Reaction erhaltene Substanz nicht etwa nur ein Gemenge von Schwefelsilber und Eisensesquisulfuret ist, sondern eine wahre chemische Verbindung beider, ein wahres Schwefelsalz, dafür bietet allein schon ihr äusseres Ansehen genügende Gewähr; sie stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus homogenes Aggregat dunkel schwarzbrauner, langer, dünner Krystalle dar, welche die Form des Schwefelkalium-Schwefeleisens unverändert beibehalten haben und die demnach mit Recht als wahre Pseudomorphosen nach dieser Verbindung bezeichnet werden können.

Bei der Analyse der neuen Silberverbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

- 1) 0,650 Grm. (bei 100° getrocknet), durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,406 Grm. Chlorsilber und 0,220 Grm. Eisenoxyd.
- 2) 0,695 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,434 Grm. Chlorsilber und 0,236 Grm. Eisenoxyd.
- 3) 0,394 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,778 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Aequivalent-Formel: $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$, die sich im Sinne der modernen Schule folgender Maassen gestaltet:



		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
Ag_2	216	47,38 p.C.	47,03	46,84	—
Fe_2	112	24,56 "	23,70	23,77	—
S_4	128	28,06 "	—	—	27,11
	456	100,00 p.C.			

Die Eigenschaften des Schwefelsilber-Schwefeleisens sind folgende :

Lange biegsame, etwas platt gedrückte, ziemlich lebhaft glänzende Krystallnadeln von fast eisenschwarzer Farbe, bei starker Beleuchtung unter dem Mikroskop braunes Licht reflectirend. Bei mittlerer Temperatur an trockener Luft unveränderlich, färbt sich die Verbindung, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, an einzelnen Stellen rostbraun, was auf einer partiellen Oxydation des Schwefeleisens zu beruhen scheint.

Von stark verdünnter Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Schwefelkalium-Schwefeleisen, das in Berührung selbst mit der dünnsten Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Concentrirte Salzsäure dagegen wirkt, besonders schnell beim Erwärmen, unter Auftreten von Schwefelwasserstoff zersetzend auf die Silber-Verbindung ein.

Im trocknen Glasrohr bis zum Glühen erhitzt, schmilzt dieselbe, indem sie zugleich ein ziemlich starkes Sublimat von Schwefel giebt; der erstarrte Rückstand, der ziemlich hart und auf dem Bruch schwach metallglänzend ist, scheint ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Silber zu sein.

Das Schwefelsilber-Schwefeleisen ist die dem Kupferkies analoge Silber-Verbindung, es kann als Kupferkies aufgefasst werden, worin die zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch 2 Atome Silber vertreten ist.

Fügt man zu 1 Mol. Schwefelkalium-Schwefeleisen mehr als 2 Mol. salpetersaures Silber, d. h. mehr als zur Ersetzung des Kaliums durch Silber erforderlich ist, so findet zwar eine weitere Einwirkung statt, wobei allmählich Silber gegen Eisen ausgetauscht wird, doch nimmt die Reaction in dieser zweiten Phase einen äusserst trägen Verlauf — der Art, dass sie, auch wenn man sich auf die Anwendung von nur etwa 1 Grm. Substanz beschränkt, selbst nach Wochen noch nicht zu einem bestimmten Abschluss gelangt ist.

Ich habe mich unter diesen Umständen vorläufig nicht bewegen gefunden, den Gegenstand in der angedeuteten Richtung weiter zu verfolgen.

4) Wasserhaltiges Schwefelnatrium-Schwefeleisen.

Nach einer älteren Angabe von Berthier*) schmilzt Schwefeleisen mit der ein- bis zweifachen Menge von kohlen-saurem Natron (oder Kali) bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallinischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefelnatrium nebst einer Spur Schwefel-säure auszieht. Es ist hinzugefügt, dass hierbei wahrscheinlich, unter Abscheidung von Eisenoxydul, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen entstehe.

Ausser dieser kurzen Angabe hat die chemische Literatur über das Verhalten des Schwefelnatriums zum Schwefeleisen meines Wissens nichts aufzuweisen.

Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Eisenpulver mit 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluss erhält man eine Masse, die nach dem Erkalten eine dunkel spangrüne Farbe besitzt und auf dem Bruch ein feinfasriges Gefüge zeigt. Dieselbe wird beim Liegen an der Luft schnell feucht und färbt sich in Folge der Wasseraufnahme oberflächlich braun. Mit Wasser übergossen, hinterlässt sie, indem Natriumpolysulfuret und Natriumsulfat sich lösen, ein vollkommen gleichmässiges aus lauter kleinen zarten Kry-stallnadeln bestehendes, dunkel rothbraunes Pulver, das bei fortgesetztem Auswaschen zuletzt mit schwarzgrüner Farbe und etwas trübe durchs Filtrum zu gehen beginnt. Wird dasselbe zwischen vielfachen Lagen Fliesspapier stark abgepresst, so erhält man einen nach dem Trocknen sehr dichten, filzartigen Presskuchen, der beim Reiben mit einem glatten Körper dunkel kupferrothe Farbe und lebhaften, fast metal-lischen Glanz annimmt.

Man erhält für 1 Th. angewandten Eisens etwas mehr als 3 Th. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung, die indess in diesem Zustande eine erhebliche Menge Kry-stallwasser zurückhält.

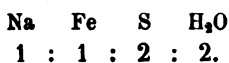
*) Ann. d. Chim. et de Phys. 81, 170.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

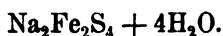
- 1) 0,500 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,224 Grm. Eisenoxyd und 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,912 Grm., durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Natron und 0,401 Grm. Eisenoxyd.
- 3) 1,0545 Grm. gaben 0,412 Grm. schwefelsaures Natron und 0,468 Grm. Eisenoxyd.
- 4) 0,652 Grm. gaben 1,678 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 5) 0,955 Grm., im Gemenge mit trockenem Bleichromat erhitzt, gaben 0,187 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Na	—	12,21	12,65	—	—	12,43 p.C.
Fe	31,36	30,78	31,06	—	—	31,07 „
S	35,54	—	—	35,33	—	35,44 „
H ₂ O	—	—	—	—	19,58	19,58 „
						98,52 p.C.

Diese Zahlen stehen unter einander sehr nahe in dem folgenden Atomgewichts-Verhältniss:

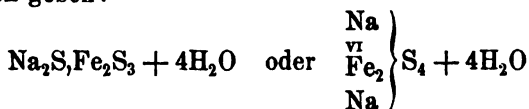


Die einfachste empirische Formel, die sich daraus ableiten lässt, ist diese:



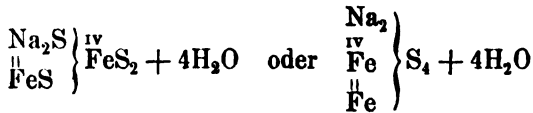
	Ber.	Gef. Mittel
2Na	46	12,85 p.C.
2Fe	112	31,28 „
4S	128	35,76 „
4H ₂ O	72	20,11 „
	368	100,00 p.C.
		98,52

Diesen Daten liesse sich durch folgende rationelle Formel Ausdruck geben:



und darnach würde sich die Verbindung, abgesehen von ihrem Wassergehalt, als das Analogon der früher beschriebenen Kalium-Verbindung darstellen. Doch lässt sich die Constitu-

tion der Verbindung auch im Sinne der folgenden Formel auffassen:



und in der That befindet sich diese letztere Formel mit dem Verhalten der Substanz besser im Einklang als die erstere.

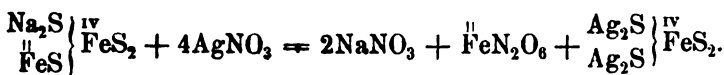
Versetzt man nämlich die Verbindung, nachdem sie in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter fleissigem Umschütteln mit einer titrirten Auflösung von Silbersalpeter, so verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, bis auf 1 Mol. der Natrium-Eisen-Verbindung 4 At. Silber zugesetzt sind. Dabei treten das ganze Natrium und die Hälfte des Eisens als Nitrate in Lösung und zwar das Eisen nur als Oxydul, denn die Lösung giebt auf Zusatz von Natrium-Bicarbonat einen anfangs rein weissen, sich an der Luft allmählich schmutzig grün, zuletzt braun färbenden Niederschlag; der unlösliche Rückstand, ein vollkommen gleichmässiges, schwarzes krystallinisches Pulver, enthält das zugesetzte Silber als Schwefelsilber und die zweite Hälfte des Eisens, letzteres offenbar als Bisulfuret, da von den 4 At. Schwefel der ursprünglichen Verbindung 2 At. auf das Silber übertragen sind.

0,720 Grm. Substanz, mit einem Ueberschuss von Silberlösung (100 C.C. à 0,01 Grm. Ag) behandelt, gaben eine Lösung, aus der nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure und Oxydation des Filtrats durch Salpetersäure 0,162 Grm. Eisenoxyd erhalten wurden; dem entsprechen 0,1134 Grm. oder 15,75 p.C. Eisen.

Der ausgewaschene Rückstand gab, durch Königswasser zersetzt, 0,161 Grm. Eisenoxyd = 0,1127 Grm. = 15,65 p.C. Eisen und 1,160 Grm. Chlorsilber = 0,870 Grm. Silber.

Die im Rückstande und in der Lösung enthaltenen Eisenmengen waren also nahezu gleich gross. — Die im Rückstande gefundenen Werthe für Eisen und Silber aber stehen, wie man bemerken wird, genau im Verhältniss von 1 : 4 At., denn 0,1127 : 0,870 = 56 : 432.

Es verläuft demnach die Reaction im Sinne der Zeichen:



Ganz ähnlich wie gegen Silberlösung verhält sich die Verbindung gegen eine im Ueberschuss angewandte wässrige Lösung von Chlorcadmium.

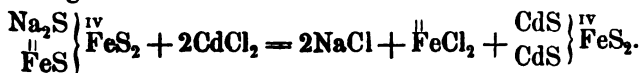
0,5 Grm. Substanz wurden im dicht verschlossenen Gefäss mit der Auflösung von 1 Grm. Chlorcadmium behandelt. Aus der abfiltrirten Lösung wurden nach Entfernung des überschüssigen Cadmiums erhalten 0,112 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 15,68 p.C. Eisen.

Der schwarzbraune krystallinische Rückstand, der sich an der Luft allmählich rostbraun färbte, gab bei der Analyse 0,112 Grm. Eisenoxyd = 0,0784 Grm. = 15,68 p.C. Eisen und 0,356 Grm. Cadmiumoxyd = 0,3115 Grm. Cadmium.

Auch hier sind die im Rückstand und in der Lösung gefundenen Eisenmengen gleich gross. Der Eisen- und Cadmiumgehalt des Rückstandes stehen sehr nahe in dem Verhältniss von 1 : 2 At., denn

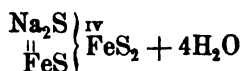
$$0,0784 : 0,3115 = 56 : 222,5 \text{ (statt 224).}$$

Die Reaction verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:



Die grosse Leichtigkeit, mit der bei diesen Reactionen das zweiwerthige Eisen gegen Silber, resp. Cadmium ausgetauscht wird, macht es in der That sehr wahrscheinlich, dass die untersuchte Verbindung aus Einfach-Schwefeleisen besteht, von dem es anderweitig bekannt ist, dass es im Hydratzustande die Lösungen der Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze mit Leichtigkeit zu fällen vermag, als solches enthält. Ist dem aber so, so erscheint die Formel $\text{Na}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ ausgeschlossen, man müsste denn annehmen, dass das Eisensulfuret unter der Einwirkung der Silber- resp. Cadmiumlösung zunächst eine Spaltung in Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen erfahre, eine Annahme, die nicht eben viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich bin demnach geneigt, die Formel



als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der fraglichen Verbindung anzusprechen *).

Uebrigens muss bemerkt werden, dass diese Verbindung, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, stets etwas unterschwefligsaures Salz (wahrscheinlich als Natron-Eisenoxydul-Doppelsalz) enthält.

Erhitzt man dieselbe nämlich im trocknen Kohlensäureströme bis gegen 300°, wobei ausser Wasser stets ein wenig freier Schwefel und etwas Schwefelwasserstoff auftritt, so giebt der Rückstand, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, einen alkalisch reagirenden Auszug, der auf Zusatz von Salzsäure deutlich den Geruch nach *schwefliger Säure* zeigt.

Erhitzt man die Substanz im Glasrohr bis zur Rothgluth, wobei dieselbe unter Ausgabe von etwas Schwefel zu erweichen beginnt, so erhält man einen fast schwarzen Rückstand, der bei der Behandlung mit Wasser eine schwarzgrüne, ganz trübe durchs Filtrum gehende Flüssigkeit giebt. Fügt man zu dieser etwas reine Chlorcadmiumlösung, so scheidet sich sofort ein Gemenge von Schwefelcadmium und Schwefel-eisen in schwarzbraunen Flocken aus und die davon abfiltrirte klare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum eine deutliche Reaction auf *Schwefelsäure*.

Digerirt man die Substanz bei mässiger Temperatur mit einer Lösung von Natrium-Bicarbonat und filtrirt nach einiger Zeit ab, so erhält man ein Filtrat, das sich nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure allmählich durch *Schwefelabscheidung* trübt und zugleich den Geruch nach *schwefliger Säure* annimmt.

Diese Erscheinungen sprechen deutlich für das Vorhandensein eines Hyposulfids. Die Menge desselben ist indess, wie sich aus der Schwäche der erwähnten Reactionen ergibt, niemals bedeutend und ich bin daher nicht geneigt, dasselbe als einen wesentlichen Bestandtheil der fraglichen Verbin-

*) Das in der Verbindung enthaltene Wasser wurde offenbar erst bei der Behandlung der trockenen Schmelze mit Wasser aufgenommen.

zung zu betrachten. Trotzdem glaube ich, dass der Verlust, den die Analyse ergeben hat (s. oben), auf Kosten des im untersuchten Präparate enthaltenen Sauerstoffs gesetzt werden muss. Die Bildung des Hyposulfids erfolgt wahrscheinlich erst bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser, besonders aber wohl beim Auswaschen und Trocknen des Präparats und sie hat wenig Befremdliches, wenn man bedenkt, wie sehr Schwefelnatrium und Einfach-Schwefeleisen bei Berührung mit Luft und Wasser zur Oxydation geneigt sind.

Die Eigenschaften der Natrium-Eisenverbindung, soweit dieselben nicht schon im Vorhergehenden Erwähnung gefunden haben, sind folgende:

Schön dunkelrothbraunes Pulver, sich unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmässiges Aggregat kleiner zarter Nadeln darstellend. Unter dem Polirstahl zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlichrother Farbe zusammendrückbar.

Kann, ohne Zersetzung zu erfahren, an der Luft bis gegen 100° C. erhitzt werden, giebt aber bei dieser Temperatur nicht seinen ganzen Wassergehalt ab; bis auf 120° erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verglimmt unter Auftreten von schwefliger Säure. Beim Erhitzen unter Kohlensäure wird zwar alles Wasser ausgegeben, doch scheint sich hierbei ein Theil desselben, wie der zugleich auftretende Schwefelwasserstoff beweist, mit dem Schwefelnatrium unter Bildung von kohlensaurem Natron umzusetzen. Mit Rücksicht auf dies Verhalten und um einem Verluste sicher vorzubeugen, ist die Substanz behufs der Bestimmung des Wassergehalts im innigen Gemenge mit Bleichromat erhitzt worden (siehe oben S. 27).

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome erhitzt, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und zwar beträgt die Menge des unter dieser Form ausscheidenden Schwefels etwas mehr als $\frac{1}{4}$ von der Gesamtmenge desselben, was wahrscheinlich auch in einer Wechselwirkung zwischen einem Theil des Wassers und dem Schwefelnatrium seinen Grund hat. Der in der Hitze geschmolzene Reductions-Rückstand zeigt sich nach dem Erkalten an der Oberfläche bronceartig

glänzend und von dunkelgrüner Farbe; derselbe giebt, mit Wasser übergossen, eine dunkel schwarzgrüne trübe Flüssigkeit, die beim Versuch, sie zu filtriren, ganz unklar und dunkel durchs Filtrum geht.

Salzsäure, selbst stark verdünnte, wirkt sofort zersetzend auf die Verbindung ein: es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und eine starke Ausscheidung von Schwefel findet statt, der durch etwas beigemengtes Schwefeleisen grau erscheint.

5) Schwefelnatrium-Schwefelwismuth.

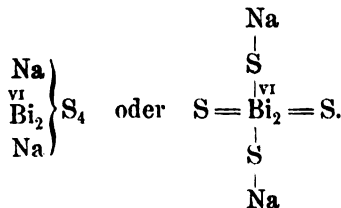
Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht und sicher, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Wismuth mit 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluss zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt die neue Verbindung als ein licht stahlgraues, aus lauter kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

Die Ausbeute beträgt für 1 Th. angewandten Wismuths nahezu 1,4 Th.

Die nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

- 1) 0,878 Grm., durch kochende Salzsäure zersetzt, gaben 0,216 Grm. schwefelsaures Natrium und 0,688 Grm. Wismuthoxyd.
- 2) 0,520 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,834 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,408 Grm. Wismuthoxyd.

Diese Zahlen führen zu der im Sinne der älteren Theorie sich verstehenden einfachen Formel NaS, BiS_3 oder, unter Einführung der neueren Atomgewichte, $\text{Na}_2\text{S, Bi}_2\text{S}_3$. Nach modernen Principien umgeschrieben, gestaltet sich dieselbe so:



		Ber.	Gef.	
			I.	II.
Na ₂	46	7,79 p.C.	7,97	—
Bi ₂	416	70,51 "	70,25	70,38
S ₄	128	21,70 "	—	21,88
		590	100,00 p.C.	

Die Eigenschaften des Natrium-Wismuthsulfids sind denen der entsprechenden Kalium-Verbindung *) äusserst ähnlich: kleine, lichtstahlgraue, lebhaft metallglänzende Säulen mit oktaëdrischer Zuspitzung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig, in Wasser unveränderlich, durch Salzsäure beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung leicht und vollständig zersetzbar.

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzen erhitzt, so findet unter starker Schwefelwasserstoff-Entwicklung Reduction statt, von der indess nur das Schwefelwismuth getroffen wird. Setzt man das Erhitzen solange fort, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftritt, so besteht der Rückstand aus metallischem Wismuth, zu Kugeln zusammengeschmolzen, und Einfach-Schwefelnatrium. Durch die Einwirkung des letzteren in der Hitze erscheint das Glas stark angegriffen.

0,836 Grm. Natrium-Wismuthsulfid, auf diese Weise behandelt, verloren 0,136 Grm. = 16,26 p.C. Schwefel. Dies ist fast genau $\frac{3}{4}$ vom Gesamt-Schwefelgehalte der Verbindung, der 21,7 p.C. beträgt. Es repräsentirt also der stattgehabte Verlust genau 3 At. Schwefel und es verläuft folglich die Reaction im Sinne der Zeichen:



Hiernach verhält sich das Natrium-Wismuthsulfid gegen Wasserstoff ganz nach Art einer Verbindung, die Schwefelnatrium und Schwefelwismuth als nähere Bestandtheile enthält; das Schwefelwismuth, bekanntlich für sich durch Was-

*) Ann. d. Phys. u. Chem. 136, 464.

**) Das früher beschriebene Kalium-Wismuthsulfid verhält sich, wie ich hier nachträglich bemerken will, ebenso beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, nur dass die Reduction etwas langsamer und träger verläuft.

serstoff reducirbar, behält dies Verhalten auch in der Verbindung bei; das Schwefelnatrium dagegen, widerstandsfähig gegen Wasserstoff wie es ist, bleibt unreducirt im Rückstande. Es will mir scheinen, dass sich mit diesen Thatsachen die ältere Formel NaS, BiS_3 weit besser im Einklang befindet als irgend einer der modernen Ausdrücke, die sich für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz etwa geben lassen.

6) Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Man erhält diese schöne Verbindung mit der grössten Leichtigkeit, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. pulverförmigem metallischen Kupfer mit 6 Th. kohlensaurem Kalium und 6 Th. Schwefel bei Rothglühhitze zusammenschmilzt und die Masse einige Minuten im rubigen Fluss erhält. Die erkaltete, besonders in den oberen Schichten gelbroth gefärbte Schmelze löst sich in Wasser mit dunkel gelbbrauner Farbe unter Hinterlassung zahlreicher, prachtvoll stahlblauer, lebhaft glänzender Krystallblättchen, die durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten werden. Diese sind die neue Kupferverbindung.

Es verdient bemerkt zu werden, dass bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser etwas Kupfer in Lösung übergeht; doch scheidet sich das Gelöste aus dem anfangs ganz klaren, dunkelgelben Auszuge allmählich von selbst aus, als ein dichtes schwarzblaues Pulver den Boden und die Wände des Gefässes in dünner Schicht überkleidend.

Da Kupfer in Lösung geht, so entspricht die Ausbeute an der krystallisirten Verbindung nicht ganz der angewandten Menge des Kupfers; dieselbe scheint überdies je nach der beim Schmelzen angewandten Temperatur gewissen Schwankungen unterworfen zu sein.

Die Zusammensetzung jener stahlblauen Krystalle ergibt sich aus folgenden analytischen Daten:

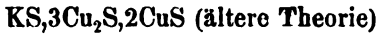
- 1) 0,717 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,163 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,584 Grm. Kupferoxyd.
- 2) 0,518 Grm. (derselben Bereitung), durch Salzsäure und chlorsaures Kalium zersetzt, gaben 0,020 Grm. Schwefel

in Substanz, 0,792 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,428 Grm. Kupferoxyd.

3) 0,798 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,180 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,652 Grm. Kupferoxyd.

4) 0,675 Grm. (derselben Bereitung wie bei 3) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und chlorsaures Kalium 0,087 Grm. Schwefel in Substanz, 0,595 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,552 Grm. Kupferoxyd.

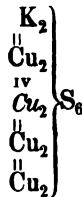
Mit Rücksicht auf das weiter unten zu besprechende Verhalten der fraglichen Substanz finden diese Zahlen ihren einfachsten Ausdruck in der Formel



oder unter Einführung der neueren Atomgewichte :



Diese letztere Formel würde sich in der typischen Anschauungsweise etwa folgendermaassen gestalten :



worin die mit Cursivschrift gedruckte Gruppe Cu_2 vierwerthig zu nehmen ist.

Inwieweit die gefundenen Zahlen den Voraussetzungen dieser Formeln entsprechen, zeigt die folgende Zusammenstellung :

		Ber.	Gef.			
			I.	II.	III.	IV.
K_2	78,26	10,05 p.C.	10,20	—	10,11	—
Cu_8	508,00	65,27 "	65,16	66,1	65,36	65,42
S_6	192,00	24,68 "	—	24,8	—	24,99
		<hr/>				
		778,26	100,00 p.C.			

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieser neuen Kupferverbindung sei Folgendes bemerkt.

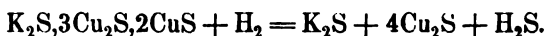
Stahlblaue, lebhaft metallglänzende, scharf ausgebildete quadratische Krystallblätter, bei gewöhnlicher Temperatur

vollkommen luftbeständig und auch in Wasser unveränderlich. Wird von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfährt die Verbindung unter Schmelzung und Auftreten von Schwefelwasserstoff einen Verlust an Schwefel; dieser beträgt nahezu $\frac{1}{6}$ von der Gesammtmenge, also 1 Atom. Der erstarrte Rückstand ist grau von Farbe, durchaus krystallinisch, ziemlich leicht zerreiblich und entwickelt schon mit sehr stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, unter Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer; er verhält sich also wie ein Gemenge aus Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer.

Dieses Verhalten bietet den Schlüssel für die Constitution der Verbindung. Da nämlich Einfach-Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer nicht durch Wasserstoff reducirt werden, so ist klar, dass der bei der Einwirkung des Wasserstoffs austretende Schwefel von Einfach-Schwefelkupfer herrühren muss. Es entsprechen aber dem beobachteten Verlust von 1 At. Schwefel 2 At. Einfach-Schwefelkupfer. Diesen Verhältnissen giebt die obige Formel Ausdruck.

Die Wirkung des Wasserstoffs ist also im Sinne folgender Zeichen aufzufassen:



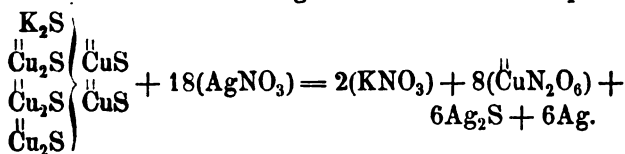
Auch wenn die Verbindung für sich im Glasrohr erhitzt wird, giebt sie Schwefel ab, einen grauen Rückstand hinterlassend, der sich wie ein Gemenge aus Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefelkalium verhält.

Uebergiesst man die Verbindung mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so färben sich die blauen Krystallblätter sofort silberweiss, behalten aber ihren lebhaften Metallglanz und ihre Form unverändert bei. Dabei verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, während Kupfer an seine Stelle tritt. Fügt man so lange Silberlösung in kleinen Portionen und unter starkem Umschütteln hinzu, als noch Einwirkung stattfindet, d. h. so lange, bis einige Zeit nach dem letzten Zusatze noch Silber in Lösung nachgewiesen werden kann, so verbraucht man auf 1 Mol. der Kupferver-

bindung nahezu 18 Mol. Silbernitrat. Für 0,420 Grm. der Kupferverbindung waren zur Beendigung der Reaction 102 C.C. einer Silberlösung erforderlich, die im Kubikcentimeter 0,010 Grm. Silber enthielt. 18 Mol. Silbernitrat würden 103 C.C. derselben Silberlösung entsprechen.

Nach beendigter Reaction befindet sich sämtliches Kupfer in Lösung und zwar als Oxyd; der grauweiße, krystallinische Rückstand verhält sich wie ein Gemenge aus Schwefelsilber und metallischem Silber.

Da salpetersaures Kupferoxydul in Lösung nicht bestehen kann, sondern sofort in salpetersaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer zerfällt, welches letztere für sich eine äquivalente Menge Silber reducirt, so bin ich geneigt, den Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Zeichen zu interpretiren:



Ich finde eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Ansicht darin, dass der kupferfreie Rückstand, bei freiem Luftzutritt anhaltend und stark geglüht, unter Hinterlassung von reinem metallischen Silber einen Gewichtsverlust von 8,8 p.C. erfuhr. Ein Gemenge von $6\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{Ag}$ muss unter diesen Umständen 8,98 p.C. Schwefel verlieren.

Die im Vorstehenden beschriebene Kupferverbindung beansprucht insofern ein besonderes theoretisches Interesse, als sie beweist, dass das Einfach-Schwefelkupfer unter gewissen Umständen die Function einer schwachen Sulfosäure übernehmen kann. In allen Schwefelsalzen des Kupfers, die man bisher kannte, spielen die Sulfurete des Kupfers die Rolle von Sulfobasen; dies gilt sowohl von den in der Natur vorkommenden, die fast ausnahmslos Halb-Schwefelkupfer als Sulfobase enthalten, sowie auch von den auf künstlichem Wege bereiteten (von denen Berzelius*) ein vollständiges Verzeichniss gegeben hat), in denen jedoch Einfach-Schwefelkupfer als Sulfobase zu fungiren pflegt.

*) Lehrbuch 3, 833 bis 837.

7) Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

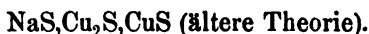
Man hätte erwarten sollen, dass beim Zusammenschmelzen von Kupfer mit Soda und Schwefel die der soeben beschriebenen Kaliumverbindung entsprechende Natriumverbindung entstehen werde. Dies ist indess, wie sich aus Folgendem ergeben wird, nicht der Fall.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Kupferpulver, 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel zusammen, wobei ziemlich leicht gleichmässige Schmelzung erfolgt, so erhält man eine Masse, die bei der Behandlung mit Wasser zahlreiche, innig miteinander verwachsene kleine Krystallnadeln von graublauer Farbe und lebhaftem Metallglanz hinterlässt. Durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser werden dieselben leicht völlig rein erhalten. — Der wässerige Auszug der Schmelze enthält neben Natrium-Polysulfuret und Natriumsulfat etwas Schwefelkupfer. Daher entspricht auch die Ausbeute an Krystallen nicht der Menge des angewandten Kupfers; sie beträgt für einen Theil des letzteren etwa 1,4 Th.

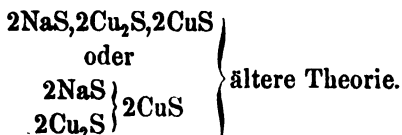
Die Analyse der erwähnten Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,470 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und etwas Salpetersäure 0,336 Grm. Halb-Schwefelkupfer und 0,200 Grm. Natriumsulfat.
- 2) 0,440 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,928 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,316 Grm. Kupferoxyd.

Der einfachste formularische Ausdruck, der sich aus diesen Zahlen ableiten lässt, würde dieser sein:



Da die Verbindung indess höchst wahrscheinlich eine analoge Constitution besitzt, wie die im vorigen Abschnitt beschriebene Kalium-Verbindung, so halte ich dafür, dass das Molekül doppelt so gross anzunehmen sei. Demnach würde sich folgende Formel ergeben:

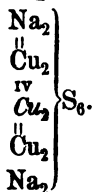


Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wird der Name, den ich für diese Verbindung vorgeschlagen habe, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich die obige Formel so:



in typischer Fassung aber folgendermaassen:



Dass die bei der Analyse gefundenen Zahlen sich mit dieser Formel in genügender Uebereinstimmung befinden, zeigt die folgende Zusammenstellung:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
Na ₄	92	13,84 p.C.	13,79	—
Cu ₆	381	57,29 "	57,19	57,45
S ₆	192	28,87 "	—	28,96
<hr/>		<hr/>		
	665	100,00 p.C.		

Die Eigenschaften der fraglichen Verbindung sind folgende:

Kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue nadelförmige Säulen, die, soweit die mikroskopische Beobachtung es zu beurtheilen gestattet, dem zwei- und eingliedrigen System anzugehören scheinen. Dieselben ziehen beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit an und ballen sich dann leicht zu Klümpchen zusammen; zugleich erfahren sie unter Aufnahme von etwas Sauerstoff und Kohlensäure eine partielle Zersetzung, denn sie ertheilen, längere Zeit der Luft exponirt und darauf mit Wasser übergossen, diesem eine deutlich alkalische Reaction.

Von verdünnter Salzsäure werden sie in der Kälte kaum angegriffen, von concentrirter dagegen, besonders leicht beim Erwärmen, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, doch findet auch nach längerem Kochen keine völlige Lösung statt und der Rückstand, der wesentlich aus Halb-Schwefelkupfer besteht, zeigt noch deutlich die krystallinische Beschaffenheit der ursprünglichen Verbindung. Von erwärmter Salpetersäure wird die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefel leicht und vollständig zersetzt.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt dieselbe schon unter der Rothgluth und ohne Zersetzung, beim Erkalten zu einer krystallinisch-strahligen Masse erstarrend. Wird sie dagegen bei freiem Luftzutritt erhitzt, so verglimmt sie unter Auftreten von schwefliger Säure wie Zunder; der schwarzgraue Rückstand, der bei starkem Erhitzen zu erweichen beginnt, giebt an Wasser reichlich Natrium- und Kupfersulfat ab, unter Hinterlassung von Kupferoxyd.

Bei Rothglühbitze der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, erfährt die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff eine partielle Reduction. Die Menge des unter diesen Umständen ausscheidenden Schwefels beträgt nahezu $\frac{1}{6}$ vom Gesamtgehalt der Verbindung an Schwefel und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelnatrium und Halb-Schwefelkupfer.

8) Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid.

Diese zum natürlichen Buntkupfererz in naher Beziehung stehende Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 10,25 bis 10,5 Th. Kupferpulver, 3 Th. Eisenpulver, 72 Th. kohlen-saurem Kalium und 72 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluss. Die Schmelze hinterlässt bei der Behandlung mit Wasser prachtvoll glänzende, nach Art des Buntkupfererzes buntfarbig, besonders blau und roth angelaufene Krystallblätter, die allem Anschein nach dem zwei- und eingliedrigen System angehören. Dieselben werden durch anhaltendes Waschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten.

Der wässrige Auszug der Schmelze enthält neben viel

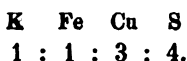
Kaliumpolysulfuret etwas Schwefelkupfer gelöst, denn er giebt auf Zusatz von Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag, in dem sich mit Leichtigkeit Kupfer nachweisen lässt.

Bei der Analyse jener buntfarbigen Krystallblätter wurden folgende Resultate erhalten.

- 1) 0,406 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,833 Grm. Baryumsulfat.
- 2) 0,703 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und wenig Salpetersäure 0,370 Grm. Halb-Schwefelkupfer, 0,133 Grm. Eisenoxyd und 0,265 Grm. Kaliumsulfat.
- 3) 0,446 Grm., so wie bei 1 behandelt, gaben 0,916 Grm. Baryumsulfat.

	I.	II.	III.	Mittel
Kalium	—	16,90	—	16,90
Eisen	—	13,24	—	13,24
Kupfer	—	42,10	—	42,10
Schwefel	28,17	—	28,20	28,18
				100,42

Lässt man die älteren Atomgewichte gelten, so stehen die gefundenen Zahlen ziemlich nahe in dem folgenden Atomgewichtsverhältniss:

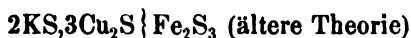


Die einfachste Formel, die hieraus abgeleitet werden kann, ist diese:



Dieselbe setzt, wie man sieht, $\frac{1}{3}$ des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer und die ganze Eisenmenge als Einfach-Schwefeleisen in der Verbindung voraus.

Anstatt dieser Formel liesse sich aber auch die folgende aufstellen:



und darnach würde die Verbindung das Eisen als Sesquisulfuret, das Kupfer dagegen nur als Halb-Schwefelkupfer enthalten.

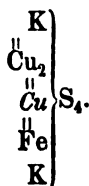
Es ist äusserst schwierig, ja fast unmöglich, auf experimentellem Wege zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtigere ist. Ich bin geneigt, der ersteren als

der einfacheren den Vorzug zu geben, umso mehr als die Annahme, dass ein Theil des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer in der Verbindung enthalten sei, nach den unter 6 und 7 angeführten Thatsachen, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich diese Formel so:



oder in typischer Fassung:



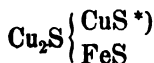
	Ber.	Gef.
K ₂	78,26	17,28 p.C.
Fe	56	12,37 "
Cu ₃	190,5	42,08 "
S ₄	128	28,27 "
	452,76	100,00 p.C.

Die Zusammensetzung der Verbindung ihren näheren Bestandtheilen nach berechnet sich aus den gefundenen Metallwerthen zu:

		Schwefel	
Schwefelkalium . . .	23,81 p.C.	6,91	1
Einfach-Schwefeleisen .	20,80 "	7,56	1,09
Halb-Schwefelkupfer .	35,13 "	7,07	1,02
Einfach-Schwefelkupfer	21,10 "	7,07	1,02
	100,84 p.C.	28,61	
	Gefundener Schwefelgehalt	28,18	

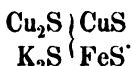
Die nahe Beziehung, in der diese Verbindung zu dem natürlichen Buntkupfererz steht, ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Drückt man die Zusammensetzung des Buntkupfererzes aus durch die nicht unwahrscheinliche Formel



*) Siehe Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie p. 114.

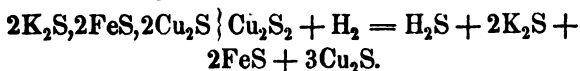
so kann für die der neuen Verbindung der folgende Ausdruck gegeben werden:



Die letztere liesse sich demnach auffassen als Buntkupfererz, verbunden mit den Elementen des Schwefelkaliums.

Bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens derselben möge noch Folgendes bemerkt werden. Sie giebt zerrieben ein schwarzes Pulver und ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig; bei längerem Liegen an der Luft erblinden indess die Kryställchen oberflächlich und geben dann bei der Behandlung mit Wasser eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit. Von kalter verdünnter Salzsäure wird die Verbindung wenig verändert, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt mit Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer und etwas Schwefel. — Beim starken und anhaltenden Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff $\frac{1}{8}$ ihres Schwefelgehaltes. 0,561 Grm. verloren, auf diese Weise behandelt, 0,019 Grm. Schwefel = 3,38 p.C. Die Theorie verlangt einen Verlust von 3,54 p.C.

Die Zersetzung verläuft also wohl nach der Gleichung:



Dem Reductions-Rückstande, einem schwach zusammengeinterten, schwarzbraunen krystallinischen Pulver, wird schon durch verdünnte Salzsäure das Natrium und der grösste Theil des Eisens unter Auftreten von Schwefelwasserstoff entzogen.

9) Natriumeisenkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Diese Verbindung wird auf ganz ähnliche Weise wie die entsprechende Kalium-Verbindung erhalten, nur dass anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität trockner Soda anzuwenden ist. Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser, indem sich mit dem Natriumpolysulfuret etwas Schwefeleisen löst, eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit unter Hinterlassung zahlreicher, dunkel bronzegeletter Krystall-

blättchen, die von einem gewöhnlich beigemengten lockeren schwarzen Pulver (Schwefeleisen?) durch fortgesetztes Schlämmen getrennt werden müssen.*)

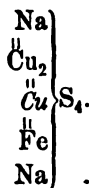
Die Analyse der broncefarbenen Krystalle hat Folgendes ergeben:

- 1) 0,545 Grm. gaben 0,115 Grm. Eisenoxyd und 0,310 Grm. Halb-Schwefelkupfer.
- 2) 0,278 Grm. gaben, mit Salpeter und Kali geschmolzen, 0,609 Grm. Baryumsulfat.
- 3) 0,528 Grm., durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,300 Grm. Halb-Schwefelkupfer, 0,110 Grm. Eisenoxyd und 0,179 Grm. Natriumsulfat.

Diese Zahlen führen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu der Formel



oder in typischer Form



		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
Na ₂	46	10,94 p.C.	—	—	10,98
Fe	56	13,32 "	14,77	—	14,58
Cu ₃	190,5	45,30 "	45,50	—	45,45
S ₄	128	30,44 "	—	30,09	—
		420,5	100,00 p.C.		

Es zeigt sich also diese Verbindung der unter 8 beschriebenen Kalium-Verbindung durchaus analog constituirt.

Sie bildet broncegelbe, lebhaft metallglänzende, äusserst dünne Krystallblättchen von zwei- und eingliedrigem Habitus,

*) Es ist, selbst bei anhaltendem Schlämmen, schwierig, die letzten Spuren dieser schwarzen, jedenfalls eisenreichen Substanz von den Krystallen zu trennen. Hierin mag es begründet sein, dass bei den folgenden Analysen ein nicht unerheblicher Ueberschuss an Eisen gefunden wurde.

die häufig durchbrochen und an den Rändern kammartig eingeschnitten erscheinen. Das Pulver derselben ist dunkel schwarzbraun. Bei längerem Liegen an der Luft werden sie matt und ertheilen dann, mit Wasser behandelt, diesem schwach alkalische Reaction.

Ihr sonstiges Verhalten stimmt mit dem der Kalium-Verbindung so nahe überein, dass nichts Besonderes darüber angeführt zu werden braucht.

(Fortsetzung folgt.)

III.

Untersuchungen über die Constitution und die Reactionen des Tyrosins.

Von

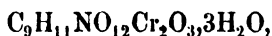
J. L. W. Thudichum und J. Alfred Wanklyn.

(Journal of the Chemical Soc. S. 2, Vol. VII, 277.)

Bei Versuchen über das *Verhalten von Tyrosin gegen saures chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure* sind Thudichum und Wanklyn zu anderen Resultaten gelangt wie Fröhde. Sie konnten unter den Producten der Oxydation weder Essigsäure noch Benzoësäure finden; Ameisensäure ist die einzige organische Säure, die sich nachweisen liess und auch diese trat nur in geringer Quantität auf. Wenn die Menge der angewandten Schwefelsäure nicht mehr als das Doppelte des Gewichts des Tyrosins beträgt, so entsteht als Hauptproduct eine chromhaltige Verbindung. Bei Anwendung von einem grösseren Gewichtsverhältniss der Schwefelsäure wird das Tyrosin vollständig bis zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Ameisensäure haben die Verfasser hierbei im Maximum 3 p.C. des in Reaction getretenen Tyrosins gefunden.

Aus 100 Th. Tyrosin können mit Leichtigkeit 100 Th. der Chromverbindung erhalten werden. Es lieferten z. B. 1 Grm. Tyrosin, 1 Grm. Schwefelsäure, 3 Grm. saures chromsaures Kali und 50 Grm. Wasser beim Kochen einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen 1,1 Grm.

wog. Dieser Verbindung geben die Verfasser auf Grund ihrer Analysen die Formel



(für die bei 105° getrocknete Substanz). Dieselbe bildet ein leichtes Pulver von brauner Farbe mit einem gelblich grünen Stich. Sie ist fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und Essigsäure. Von Salzsäure wird sie langsam gelöst, ohne dass Chlor frei wird, die Verbindung enthält also kein Chrom in Form von Chromsäure.

Beim Erhitzen in einer Reagenzröhre beginnt, noch ehe die Temperatur der schwachen Rothgluth erreicht ist, eine Art von trockenem Aufbrausen, es entweicht Kohlensäure und Wasser und der pyrophorische Rückstand besteht aus Chromoxyd und fein vertheilter Kohle. 100 Th. Tyrosin verloren 28,3 Th. Wasser und 21,9 Th. Kohlensäure, es entweicht also ein Drittel des ganzen Kohlenstoffgehalts.

Die Chromverbindung wird durch Jodwasserstoffsäure beim Kochen nicht reducirt. Geringe Mengen von Ammoniak, die gebildet wurden, betrachten die Verfasser als ein zufälliges Product.

Die Verfasser haben ferner den rothen Niederschlag studirt, den Tyrosin mit salpetrigsauren und salpetersauren Salzen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul liefert. Tyrosin wurde in der 300fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers gelöst und ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, welches etwas salpetrige Säure enthält, zugefügt. Der so erhaltene und bei 110° getrocknete Niederschlag gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $\text{C}_9\text{H}_9(\text{NO}_2)_2\text{NO}_3\text{Hg}_2$ führten. Bei zwei Versuchen wurden 318—320 Th. dieser Quecksilberverbindung aus 100 Th. Tyrosin erhalten. Das Quecksilberoxydulsalz nimmt bei der Bildung des Niederschlags nicht direct an der Reaction Theil. Seine Function besteht nur darin, salpetrige Säure oder Stickoxyd zuzuführen. Wenn kein Quecksilberoxydulsalz hinzugefügt wird, so entsteht nur in geringerer Menge ein hell fleischfarbiger Niederschlag. In diesem Fall wird aber der rothe Niederschlag erzeugt, wenn man in die kochende Lösung Stickoxyd einleitet.

Von Alkalien wird derselbe sehr energisch angegriffen, sowohl Kali wie Ammoniak bilden dunkelrothe Lösungen, aus denen sich ein sepia-ähnlicher Niederschlag absetzt. Salpetersäure bildet mit der rothen Verbindung eine rothe Lösung, aus der beim Erwärmen Gase entweichen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin. Städeler erhielt durch weitere Einwirkung von Salpetersäure auf das von Strecker dargestellte Nitrotyrosin eine Verbindung, die er als Binitrotyrosin beschrieben hat. Die Verfasser haben bei Wiederholung der Versuche diese Verbindung genau nach den Vorschriften von Städeler dargestellt, sie kommen aber für dieselbe auf Grund ihrer Analyse des Kalksalzes zur Formel $C_9H_{10}(NO_2)NO_6$. Diese stimmt mit den von Städeler gefundenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff fast ebenso gut, wie die des Binitrotyrosins $C_9H_9(NO_2)NO_3$. Eine Stickstoffbestimmung, die allein entscheidend ist, hat Städeler nicht mitgetheilt. Das von den Verfassern analysirte Kalksalz, welches auch schon von Städeler erhalten wurde, gab bei der Bestimmung von Stickstoff und Calcium Zahlen, die zur Formel $C_9H_8Ca(NO_2)NO_6 + 3H_2O$ führen. Es wurden 6,08 p.C. N statt 7,65 berechnet gefunden, während Städeler's Formel 11,5 p.C. verlangt.

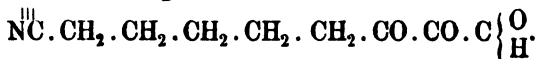
Die Vf. betrachten daher das Städeler'sche Binitrotyrosin als oxydirtes Nitrotyrosin, entsprechend obiger Formel.

Einwirkung von salpetriger Säure. Auch die Angabe Städeler's, dass beim Behandeln von Tyrosin, welches in Wasser suspendirt ist, mit salpetriger Säure Binitrotyrosin gebildet wird, können die Verfasser nicht bestätigen. Die hierbei entstehende Lösung wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt und über Schwefelsäure verdunstet. Durch Filtration wurde ein sich beständig bildender brauner Schaum entfernt und dann durch essigsaures Blei ein chocoladebrauner Niederschlag gefällt. Dieser wurde gewaschen, bei 110° getrocknet und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche annähernd der Formel $C_8H_7NPbO_6$ entsprechen. Die Verfasser sehen diese aber wegen des Gehalts von nur 8 Atomen Kohlenstoff selbst als zweifelhaft an.

Jodäthyl wirkt beim Erhitzen auf 100° nicht auf Tyrosin

ein. Auch gelang es den Verfassern nicht, dasselbe durch *Jodwasserstoffsäure* bei 130° zu reduciren.

Die Verfasser betrachten nach diesen Resultaten die chemische Geschichte des Tyrosins für die Feststellung der Constitution als hinreichend vollständig. Sie sind der Ansicht, dass der Stickstoff weder als Nitrogruppe noch als Amidogruppe im Tyrosin enthalten ist, da der Stickstoff nach der Will und Varrentrapp'schen Methode bestimmt werden kann und durch Jodäthyl kein Aethyl eingeführt wird. Weil bei der Oxydation keine Essigsäure entsteht, kann es nach der Meinung der Verfasser kein Aethyl enthalten und weil es beim Behandeln mit Salpetersäure keine Pikrinsäure liefert, keine aromatische Verbindung *) sein. Die Verfasser gelangen in Folge dessen zu folgender Formel



IV.

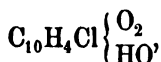
Ueber Naphtalin.

Die sauerstoffhaltigen Derivate des Naphtalins mit C₁₀, welche bisher in Bezug auf ihre Constitution noch unklar waren, nämlich Chloroxynaphtalinsäure, C₁₀H₅ClO₃, Perchloroxynaphtalinsäure, C₁₀HCl₅O₃ und die Säure C₁₀H₆O₃, hat C. Graebe einer genaueren Untersuchung unterworfen. Das Resultat derselben ist, dass sie keine wahren Säuren mit einer Carboxylgruppe sind, sondern dass sie zur Classe der chinonartigen Verbindungen gehören, d. h. wie das Chinon ein durch Sauerstoff substituirtes Benzol, C₆H₄ $\left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right.$ ist, so kann man das Naphtachinon als ein durch Sauerstoff substituirtes Naphtalin ansehen, C₁₀H₆ $\left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right.$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, 1).

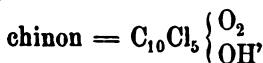
*) Den Verfassern scheint es unbekannt geblieben zu sein, dass aus Tyrosin nach Städeler durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil entsteht und dass Barth schon vor 4 Jahren durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat Paraoxybenzoesäure erhielt.

Die oben genannten Säuren stellen sich demnach in folgender Art dar:

die Chlornaphtalinsäure ist = Chloroxynaphtochinon =



die Perchloroxynaphtalinsäure ist = Pentachloroxynaphtochinon =



die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ ist = Oxynaphtochinon = $\text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$

Was zur Begründung dieser Ansicht dient, in welchem Zusammenhang verschiedene andere Derivate mit jenen stehen und welche Schlüsse sich für die Lagerung der Atome im Naphtalin ergeben, lehren die experimentellen Ergebnisse von denen wir nachstehend das Wesentliche mittheilen.

1) *Bichlornaphtochinon*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$, Laurent's oxyde de chloroxénaphtose, gewann der Vf. am leichtesten und besten durch Kochen des sogenannten Naphtalingelbs, d. h. des Natron- und Kalksalzes vom Binitronaphtylalkohol mit chloresurem Kali und Salzsäure. Die aus dem anfangs gebildeten gelbrothen Oel entstehenden gelben Krystalle werden auf ein Filter geworfen, mit heissem Wasser, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und schliesslich aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet schöne goldgelbe Nadeln, selten Blättchen, von 189° C. Schmelzpunkt, ist gar nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heissem Weingeist löslich. Es sublimirt schon unter dem Schmelzpunkt in langen Nadeln. Von kochender Natronlauge wird es mit carmoisinrother Farbe gelöst und dabei in chloroxynaphtalinsäures Natron übergeführt. Kochende Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. verwandelt es in Phtalsäure.

2) *Bichlorbioxynaphtalin*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$ Durch reduci-

rende Substanzen geht das Bichlornaphtochinon (ganz analog dem Hydrochinon) unter Wasserstoffaufnahme in Bichlorbioxynaphtalin über. Dies geschieht leicht bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor, schwierig durch schweflige Säure und nicht ohne Entziehung eines Theils

Chlor durch Zinn und Salzsäure. Die neue Verbindung erhält man aus Weingeist in farblosen Prismen, die sich aber an der Luft schnell röthlich färben, in kaltem Wasser sich nicht lösen und in siedendem nur höchst wenig, in Alkohol und Aether aber sehr reichlich. Schmelzpunkt 135—140°. Beim Schmelzen bräunen sie sich.

In Alkalien lösen sie sich leicht farblos, aber bald wird die Lösung roth. Durch Eisenchlorid wird die Verbindung wieder in Bichlornaphtochinon zurück verwandelt.

3) *Bichlorbiacetoxynaphtalin*, $C_{10}H_4Cl_2(O \cdot C_2H_3O)_2$. Durch Erwärmen mit Chloracetyl geht das Bichlorbioxynaphtalin in diese Verbindung über, in welcher die 2H des Hydroxyls durch $2C_2H_3O$ ersetzt sind. Lange farblose seideglänzende Nadeln von 236° Schmelzpunkt, sublimirbar, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol löslich. Unangreifbar von Kalilauge und Eisenchlorid.

4) *Pentachlornaphtalin*, $C_{10}H_3Cl_5$, entsteht beim Erhitzen von Bichlornaphtochinon mit Phosphorchlorid:



Es destillirt als gelbes Oel, welches in der Vorlage erstarrt. Aus heissem Alkohol krystallisirt, bildet es farblose Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether löslich sind. Schmelzpunkt 168,5°. Vorsichtig erhitzt, sublimirbar in Nadeln.

5) *Sulfosalz*, $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO_3K) + 2H_2O, \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right.$ bildet sich, wenn

Bichlornaphtochinon in schwefligsaurem Kali gelöst wird. Grosse, meist ein wenig gefärbte Oktaëder, die durch Umkrystallisiren farblos werden. In Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich, durch Chlorbaryum nicht fällbar, durch Bleizucker ebenfalls nicht.

Ein entsprechendes Natronsalz, $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O(SO_3Na) + 3H_2O, \\ (SO_3Na)_2 \end{array} \right.$

ist weniger leicht darzustellen, da es in Wasser leichter löslich ist. Es krystallisirt in undeutlichen harten Tafeln.

6) *Oxynaphtochinonsulfosäure*, $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3H, \\ O_2 \end{array} \right.$ entsteht aus

dem vorigen Kalisulfosalz durch Zusatz von Kalilauge und zwar scheidet sie sich als Kalisalz in Gestalt eines gelbrothen Niederschlags aus, der jedoch schwer zu reinigen ist. Das

Salz $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OK \\ SO_3K \\ O_2 \end{array} \right.$ ist in Wasser sehr löslich, weniger leicht

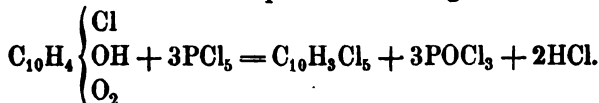
in Kalilauge und nicht in Weingeist. Es bildet gelbrothe gebogene Nadeln.

Auch diese Säure wird durch Zinn und Salzsäure in die farblose Hydroverbindung übergeführt.

7) *Chloroxynaphtalinsäure*, $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O_2, \\ Cl \end{array} \right.$ welche jetzt auch

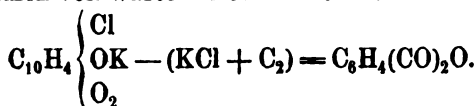
sehr viel als Handelswaare bei Castelholz in Paris käuflich zu haben ist (aus Chlornaphtalinbichlorür bereitet), gewann der Vf. als ihr Kalisalz durch Uebergiessen des Bichlornaphtochinons mit Weingeist und concentrirter Kalilauge in kirschrothen, wenig löslichen Nadeln. Von der Identität der auf beiderlei Weise erhaltenen Säuren überzeugte sich der Vf. durch Darstellung mehrerer Salze, die mit den von Laurent beschriebenen übereinstimmten.

Die Chloroxynaphtalinsäure verwandelt sich mit Phosphorchlorid in Pentachlornaphtalin nach folgender Gleichung:



Durch Reductionsmittel geht sie in eine farblose Verbindung über, die aber sehr schnell an der Luft wieder roth wird.

Durch Natronkalk zerfällt sie in Benzol, wahrscheinlich unter vorgängiger Bildung von *Phtalsäure*, denn wenn ihr Kali- oder Barytsalz für sich geglüht wird, sublimiren sich lange Prismen von wasserfreier Phtalsäure:



8) *Tetrachlorphtalsäure*, $C_8H_2Cl_4O_4$, entsteht beim Erhitzen des Pentachlornaphtalins mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bis 200° . Sie gleicht äusserlich der Phtalsäure, löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen oder dicken Tafeln. Auch in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Sie schmilzt bei $250^\circ C.$ und geht dabei in *Anhydrid* über. Dieses $C_8Cl_4 \begin{pmatrix} CO \\ CO \end{pmatrix} O$ sublimirt in langen glänzenden Prismen von 245° Schmelzpunkt, löst sich nicht in kaltem Wasser und geht in kochendem langsam in das Hydrat über. Letzteres geschieht rasch durch Alkalien.

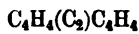
Das *Ammoniaksalz* ist sehr leicht in Wasser löslich und wandelt sich im Exsiccator in das saure Salz um, welches Blättchen bildet.

Das *Bleisalz* ist ein weisser krystallinischer in Essigsäure schwer löslicher Niederschlag.

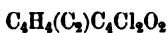
Das *Silbersalz*, $C_8Cl_4Ag_2O_4$, fällt bei Wechselersetzung in mikroskopischen Nadeln nieder, die sich in Wasser leicht lösen und völlig lichtbeständig sind.

In Bezug auf die Constitution des Naphtalins spricht sich der Vf. auf Grund der obigen Versuche dahin aus, dass nur auf eine Weise sich dieselbe befriedigend vorstellen lässt, wenn man nämlich annimmt, das Naphtalin gehöre zu den aromatischen Verbindungen (Kekulé) und enthalte zwei in einander geschachtelte Benzolkerne, die 2 Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen (Erlenmeyer). Ohne die Formel ganz aufzulösen, lässt sie sich zunächst so veranschaulichen $C_8H_4[C_4H_4]$. Treten durch Oxydation aus den Rest (C_4H_4) zwei Kohlenstoffatome aus und die andern beiden gehen in Carboxyle über, so hat man die Phtalsäure, $C_8H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$. Wird aber durch Substitution zuerst Pentachlorid, $C_8H_3Cl[C_4Cl_4]$, gebildet und dieses dann oxydirt, so scheiden aus dem Benzolkern mit C_8 die zwei Kohlenstoffatome aus und es entsteht Tetrachlorphtalsäure. Man erhält demnach Phtalsäure auf zwiefache Art aus dem Naphtalin.

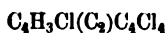
Die Structur und der Zusammenhang der Derivate des Naphtalins können deshalb so veranschaulicht werden:



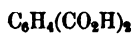
Naphtalin



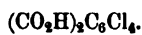
Bichlornaphtochinon



Pentachlornaphtalin



Phtalsäure



Tetrachlorphtalsäure

Die weiteren Einzelheiten, besonders in Bezug auf die Structur der isomeren Naphtalinderivate überlassen wir dem Leser in der Original-Abhandlung nachzusehen.

V.

Bestimmung der Salpetersäure in den Brunnenwässern.

Von

Prof. Dr. H. Fleck,

am königl. Polytechnikum in Dresden.

Die Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung, sowie in den Resultaten, durch welche sich nachfolgende Methode in ihrer Anwendung bewährt hat, wurden die Veranlassung, dieselbe zu der grossen Anzahl bereits bestehender der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Es fundirt diese Bestimmungsmethode auf der Thatsache, dass in den Brunnenwässern die Salpetersäure hauptsächlich an Kalk oder Magnesia gebunden, in den seltensten Fällen in Form salpetersaurer Alkalien auftritt, dass ferner eine Auflösung von schwefelsaurem Kali mit einer Lösung von salpetersaurem Kalk gemengt, die Bildung von Gyps und Kalisalpeter bedingt und dass letzterer nach Verdampfung seiner Lösung beim Glühen mit organischen Körpern in kohlen-saures Kali übergeht (auf welchen Umsetzungsprocess bekanntlich Gay-Lussac's Salpeterbestimmung fundirt ist), sowie, dass endlich das erzeugte kohlen-saure Kali durch äquivalente Mengen von Salpetersäure auf maassanalytischem Wege bestimmt werden kann.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1) eine Normalsalpetersäure und Normalnatronlauge von 4—5 p.C. Gehalt.

2) eine Lösung von schwefelsaurem Kali in Wasser = 5 Grm. auf 100 C.C. Lösung.

3) weisser Candiszucker in Krystallen oder reinste Raffinade,

und es geschieht dieselbe in folgender Weise: Nachdem der Verdampfungsrückstand von 1 Liter des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist, concentrirt man ein gleiches Volumen derselben Flüssigkeit auf nahezu 30 C.C. in einem geräumigen Porzellantiegel, dessen Wandungen durch Flusssäure möglichst glasurfrei gemacht waren, trennt den abgeschiedenen kohlensauren Kalk und etwaige andere Abscheidungen durch Filtration, wäscht die unlöslichen Rückstände gut aus und verdampft die gesammelten Filtrate von Neuem unter gleichzeitigem Zusatz von soviel Lösung an schwefelsauren Kali, dass letzteres das doppelte Gewicht des Verdampfungsrückstandes in einem Liter Wasser beträgt. Diese Verdampfung erfolgt in demselben Porzellantiegel, der vorher gedient hatte, indem man dem Inhalte desselben während der Abdampfung das halbe Gewicht des zugefügten schwefelsauren Kalis an Candiszucker zusetzt. Nach vollständiger Eintrocknung des Tiegelinhaltes wird derselbe in etwas geneigter Lage zum Glühen gebracht und der gewöhnlich noch schwärzlich gefärbte, Zuckerkohle enthaltende Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak befeuchtet und wiederholt geglüht, wodurch gleichzeitig etwa erzeugte geringe Mengen von Schwefelkalium wieder oxydirt werden. Beim Glühen des Gemisches von Salzlückstand und Zucker findet die Zersetzung ohne Sprühen und nur nach Art eines pyrophorischen Verglimmens statt.

Hat der Glührückstand eine weisse, oder schwach graue Färbung angenommen, so wird derselbe im Tiegel mit einem bestimmten Volumen Normalsalpetersäure übergossen, (so dass letztere in Ueberschuss vorhanden) einige Minuten auf 50° C. erwärmt sich selbst überlassen und die im Ueberschuss zugesetzte Salpetersäure durch Normalnatronlauge zurückeritirt.

Die durch letztere Lösung nicht angezeigte Säure entspricht der in dem untersuchten Brunnenwasser enthalten gewesenen Salpetersäure selbst.

Waren in dem Brunnenwasser nur Kalksalze gelöst enthalten, so sind die im Verlaufe der beschriebenen Arbeit auftretenden Umsetzungserscheinungen ohne Einfluss auf die analytischen Werthe; denn selbst unter der Voraussetzung, dass sich das erzeugte kohlen saure Kali in dem geglühten Rückstande mit einem Antheil des gebildeten Gypses zu kohlen saurem Kalk und schwefel saurem Kali umsetzte, so würde die Menge des Ersteren immer dem erzeugten salpetersauren Kali und der vorhanden gewesenen Salpetersäure äquivalent sein und durch eine ebenfalls äquivalente Menge zugesetzter Normalsalpetersäure zersetzt werden. Ebenso setzt sich möglicherweise vorhandenes Chlorcalcium mit dem schwefel sauren Kali in Gyps und Chlorkalium um und ist ohne Einfluss auf das Resultat.

Nicht so gleichgültig erschien die Anwesenheit von Magnesiumsalzen, von denen bekannt ist, dass sich dieselben mit Kalisalzlösungen nicht immer in gleicher Weise, wie die Kalksalze, umsetzen. Nach Wöhler wandeln sich Bittersalz und Kochsalz in Lösungen gemeinschaftlich verdampft in Chlormagnesium und Glaubersalz um; Chlormagnesium liefert unter Verlust von Salzsäure beim Glühen Magnesiumoxyd und auch Magnesiumsalpeter wird durch schwefel saures Kali in der Lösung nicht umgesetzt. Wenn nun auch der letztere Umstand, das Verhalten der salpetersauren Magnesia, sofern solche in Brunnenwässern enthalten sein könnte, aus nahe liegenden Gründen ohne Einfluss auf das Resultat der Titrirung sein würde, insofern Magnesiumoxyd, durch Glühen salpetersaurer Magnesia erhalten, von verdünnter Salpetersäure ebenso leicht, wie Kalk gelöst wird, so sind die Eigenschaften des Chlormagnesiums, beim Glühen zu Magnesia und freie Salzsäure umgesetzt zu werden, für die Methode von Einfluss. Es kam daher zunächst darauf an, festzustellen, wie sich eine Auflösung von Chlormagnesium, bei Anwesenheit äquivalenter Mengen schwefel sauren Kalis eingedampft, verhalte und welche Eigenschaften der Glührückstand besitze. Zu dem

Zwecke wurden 0,5 Grm. Chlormagnesium (in einer normirten Lösung enthalten) unter Zusatz von 45,9 C.C. Lösung von schwefelsaurem Kali, enthaltend die dem Ersteren äquivalente Menge von 0,918 Grm. des letzteren Salzes, im Wasserbade zur Trockne verdampft, geglüht, und nach dem Glühen mit 10 C.C. Normalsalpetersäure, enthaltend 0,540 Grm. (N_2O_5) übergossen, auf $50^\circ C.$ erwärmt und titirt. Die Normalnatronlauge sättigte in 100 C.C. 3,375 Grm. (N_2O_5); von denselben wurden 15,8 C.C. zur Titirung verwendet, entsprechend 0,553 Grm. (N_2O_5), während 0,540 Grm. (N_2O_5) in Anwendung gebracht waren; ein zweiter Versuch in ganz gleicher Weise ausgeführt, erforderte 15,7 C.C. Natronlösung = 0,530 Grm. (N_2O_5) zur Titirung. Aus diesen Resultaten ergab sich ein Verlust von 7 Mgrm. Salpetersäure im ersten und 10 Mgrm. Salpetersäure im zweiten Falle, welche durch 7 Mgrm., resp. 9 Mgrm. Magnesia im Glührückstand beansprucht sein konnte, und den Beweis lieferte, dass ein wenn auch geringer Antheil Chlormagnesium bei der Anwesenheit von schwefelsaurem Kali im Glühen zersetzt worden war. Die Thatsache bewies aber gleichzeitig, dass, insofern der Verlust an Salpetersäure ein sehr geringer gegenüber dem zum Glühen gebrachten Chlormagnesium war, die Anwesenheit des Kalisalzes die Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums bedeutend vermindert und gab zu der Hoffnung Berechtigung, dass letztere Erscheinung unter Anwendung eines Ueberschusses an schwefelsaurem Kali vielleicht ganz verschwinden würde. Deshalb wurde der oben beschriebene Versuch unter Anwendung gleicher Mengen von Chlormagnesium und der doppelt äquivalenten Menge schwefelsauren Kalis wiederholt, (also auf 0,5 Grm. Chlormagnesium, 1,836 Grm. schwefelsaures Kali verwendet) und hierbei ergab sich in 2 Versuchen nach Behandlung des Glührückstandes mit 10 C.C. = 0,540 Grm. (N_2O_5) in beiden Fällen und lieferte den Beweis, dass Chlormagnesium mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Kali über der Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Berzeliuslampe geglüht, nicht zersetzt wird. Der Grund hierfür scheint in der Entstehung von Doppelsalzen zu liegen, die sich durch getheilte Umsetzung der vorhandenen Salze erzeugen und in

deren Form dann die Magnesiumsalze dem Einfluss höherer Temperaturen grösseren Widerstand leisten; wenigstens war durch Digestion eines der genannten Verdampfungs- und Glühgemische von $MgCl_2 + 2(K_2OSO_3)$ mittelst 80procentigen Alkohols, in dem letzteren sowohl Chlormagnesium, wie auch Chlorkalium nachweisbar.

War somit die letzte befürchtete Störung in der Erzielung sicherer Resultate nach obiger Salpetersäurebestimmung, durch die Nachweisung der Unschädlichkeit von Magnesiumsalzen für die Methode, beseitigt, und nach den oben gegebenen Mittheilungen auch dafür Sorge getragen, dass möglicherweise entstandene Schwefelverbindungen in der Glühmasse vor der Titrirung durch wiederholte Erhitzung mit salpetersaurem Ammoniak ausser Wirkung gesetzt wurden, so konnte die Methode selbst als gesichert betrachtet werden.

Ich habe mich dieses im Ganzen sehr einfachen Verfahrens, welches zumal die Anwendung complicirterer Apparate völlig bei Seite setzt, in letzterer Zeit mit Vortheil bedient und lasse hier, zum leichteren Verständniss desselben, nachfolgenden analytischen Gang folgen, welchen ich zu diesem Zwecke bei Untersuchung eines Brunnenwassers, welches sich zumal durch einen sehr bedeutenden Gehalt salpetersaurer Salze auszeichnete, folgen:

Nachdem der Verdampfungsrückstand desselben auf 1,045 pro Mille festgestellt war, wurden 1 Liter der Flüssigkeit auf ungefähr 30 C.C. eingedampft, der abgeschiedene kohlensaure Kalk durch Filtration getrennt, entsprechend ausgewaschen und die Filtrate in demselben Porzellengefässe von Neuem verdampft, indem während der Verdampfung 41,8 C.C. einer Lösung enthaltend 2,090 Grm. schwefelsaures Kali und 1 Grm. Candiszucker zugesetzt wurden. Der Tiegelinhalt wurde, nachdem derselbe getrocknet, geglüht und verglimmte unter Hinterlassung einer durch Zuckerkohle geschwärzten Masse, welche mit einigen Tropfen salpetersaurer Ammoniaklösung übergossen, wiederholt geglüht wurde und endlich einen gräulich weissen Rückstand lieferte, auf welchen 10 C.C. Normalsalpetersäure (verdünnt mit dem nahezu gleichen Volumen Wasser) enthaltend 0,540 Grm. (N_2O_5), gegossen wur-

den. Nach kurzer Digestion bei 50° C., zum Zwecke der Sicherung vollständiger Lösung möglicherweise entstandenen kohlensauren Kalkes oder erzeugter Magnesia, wurde der Tiegelinhalt mit Lackmustinctur geröthet und zu seiner Titirung 12,6 C.C. Natronlösung = 0,426 Grm. (N₂O₅) gebraucht; von den zur Lösung angewendeten 0,540 Grm. Salpetersäure waren demnach = (0,540 — 0,426) = 114 Grm. von dem Glührückstand absorbirt worden und repräsentirten, insofern die absorbirenden Salze, seien dieselben Kalk-, Magnesia- oder Kalisalze, durch Zersetzung salpetersaurer Verbindungen allein entstanden sein konnten, direct die in 1 Liter Brunnenwasser vorhanden gewesene Salpetersäuremenge von 0,114 Grm. Die Farbentübergänge aus Roth in Blau sind für den weniger Geübten, in den ersten Versuchen etwas schwierig zu erkennen, lassen sich aber zumal durch wechselseitigen Zusatz von Natron- und Salpetersäurelösung nach einiger Uebung sehr sicher bestimmen und werden durch gleichzeitige Anwendung von Curcumapapier *sehr zuverlässig*.

VI.

Notizen.

1) Ueber Rhöadin und Rhöagenin.

Seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. 100, 429) über diese Basen berichtigt und vervollständigt O. Hesse durch folgende Angaben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, 35).

Rhöadin krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in kochendem Weingeist in sternförmig gruppirten dünnen Nadeln, Rhöagenin in rechteckigen Blättchen.

Rhöadin löst sich in 1100 Th. kaltem 80procentigen Weingeist, Rhöadin in 1500 Th.

Jodwasserstoff-Rhöadin, C₂₁H₂₁NO₆ · HJ + 2H₂O, fällt bei Zusatz von Jodkalium zu essigsauerm Rhöadin in weissen mikroskopischen Prismen, die sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen, aber bei längerem Kochen sich in Rhöagenin verwandeln. Dies geschieht sogleich unter

Purpurfärbung, wenn ein Paar Tropfen Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt werden.

Rhöadin, mit verdünnter kalter Schwefelsäure übergossen, wird eine farblose Harzmasse, die bald purpurfarbig sich löst. Beim Erkalten der gekochten Lösung scheiden sich kleine Prismen aus, die im reflectirten Licht grün, im durchfallenden roth erscheinen. Dabei bildet sich keine Kohlensäure.

Oxalsaures Rhöagenin nimmt beim Verdampfen der neutralen Lösung saure Reaction an und liefert dünne farblose Prismen.

Salzsaures Rhöagenin erhält man in farblosen concentrisch vereinigten Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung sich auflösen. Letztere scheidet das Salz als ölige später krystallisirende Masse aus.

Jodwasserstoff-Rhöagenin bildet kurze Prismen, schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich, fast gar nicht in Jodkaliumlösung. Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_8 \cdot HJ$.

Salpetersaures Rhöagenin bildet grosse glasglänzende Prismen, die sich schwer in kaltem Wasser lösen, in kochendem schmelzen und sich dann theilweis lösen.

Das Rhöagenin kommt als solches nicht in *Pap. Rhoeads* vor, sondern ist stets ein Zersetzungsproduct des Rhöadins.

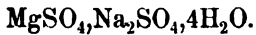
Das Opium und das jetzt Porphyroain heissende Gemisch enthalten *kein* Rhöadin, sondern ein Alkaloid, welches mit Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction wie Rhöadin giebt.

2) Ueber ein neues Salz von Hallstadt.

Dieses Mineral wurde vor längerer Zeit durch Herrn Prof. F. Simony aus Hallstadt gebracht, wo es im Christina-stollen mit Steinsalz, Anhydrit und einem verwitternden, vorwiegend aus Natriumsulfat bestehenden Gemenge vorkommt. Es bildet nach Tschermak bläulichgrüne Lagen, die öfter in Drusen sehr kleiner Krystalle ausgehen. Die Färbung rührt von eisenhaltigen Einschlüssen her, die Krystalle sind öfter farblos. Die Krystallform ist nach den Messungen des Herrn A. Brezina monoklin:

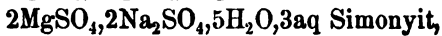
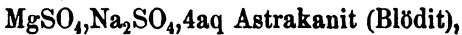
$$a : b : c = 1 : 0,7453 : 0,5041 \quad \alpha c = 78^{\circ} 31'.$$

Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel:



Das Salz ist luftbeständig und giebt auch bei 100° C. nur einen Theil seines Wassers aus, worauf es die Zusammensetzung des Löweites hat. Obgleich das neue Salz dieselbe procentische Mischung besitzt wie der Astrakanit (und Blödit), so ist doch die chemische Constitution eine andere, da der Astrakanit (und Blödit) an der Luft vollständig verwittert. Der Vortragende schlägt vor, dieses neue Salz nach dem Entdecker Simonyit zu nennen.

Demnach wären jetzt drei natürliche Magnesium-Natrium-Sulfate bekannt, nämlich:



(Anz. d. Wien. Akad. No. 25, 1869.)

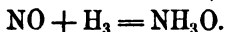
3) Mikroskopische Untersuchung des Predazzites und Pencatites.

Diese Vorkommnisse, welche dem Kalkstein ähnlich sind, und bei Predazzo als Umwandlungsproducte des Triaskalkes an der Grenze des Monzonites gefunden werden, sind von Petzholdt und Roth als bestimmte Mineralarten erklärt und für chemische Verbindungen von Calciumcarbonat mit Magnesiumhydrat gehalten worden; doch sprachen manche Mineralogen ihre Zweifel aus, ob man es im vorliegenden Falle nicht mit Gemengen zu thun habe, umsomehr, als auch Stücke vorkommen, die nicht homogen erscheinen. P. Hauschild machte deshalb eine mikroskopische Analyse des Predazzites und Pencatites, und zwar meist solcher Stücke, die homogen zu sein schienen, und fand bei der Prüfung der Dünnschliffe, dass überall zwei Mineralien mit Sicherheit zu unterscheiden sind, nämlich Calcit (Calciumcarbonat) und Brucit (Magnesiumhydrat). Der Brucit erscheint oft in deutlich ausgebildeten sechsseitigen Prismen zwischen dem feinkörnigen Calcit. Demnach sind der Predazzit und Pencatit keine einfachen Mineralien, sondern Gemenge.

(Anz. d. Wien. Akad. No. 25, 1869.)

4) Synthese des Hydroxylamins.

Prof. E. Ludwig und Dr. Th. Hein ist es gelungen, durch directe Addition von nascirendem Wasserstoff zu reinem Stickoxyde Hydroxylamin darzustellen,



Das Verfahren zur Ausführung dieser Reaction besteht darin, dass man Stickoxyd durch eine Mischung von Zinn und Salzsäure leitet, die erhaltene Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockene bringt, mit kaltem Alkohol wäscht, hierauf in kochendem Alkohol löst, den Salmiak mit Platinchlorid abscheidet und mit wasserfreiem Aether das reine salzsaure Hydroxylamin aus der alkoholischen Lösung fällt.

Analyse und Messung der Krystalle, welche letztere Herr A. Brezina, Assistent am k. Hof-Mineralien-Cabinet, vornahm, haben die Identität mit dem Lossen'schen salzsauren Hydroxylamin nachgewiesen.

(Anz. d. Wien. Akad. No. 25, 1869.)

5) Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol bei Sonnenlicht.

Von

Gustav Streit und Benno Franz.

Behufs der Darstellung von Chloralhydrat leiteten wir gut getrocknetes Chlor in absoluten Alkohol. — Bei Anwendung eines kräftigen Gasstroms erhitze sich der Alkohol bald bis zu 62° C., worauf die Temperatur constant blieb. — Während dieses Zustandes fiel zufällig ein Sonnenstrahl auf den Kolben, in dem sich der Alkohol befand.

Eine sofort eintretende, mit einem schwachen Knalle verbundene Detonation erregte unsere Aufmerksamkeit. — Bei fortdauernder Bestrahlung erfolgten die Detonationen rasch hinter einander, mit Feuererscheinungen an der Stelle, wo die Gasblasen in den Alkohol eintraten. Dabei erstreckte sich mehrfach die Feuererscheinung mehrere Zolle im Einleitungsrohre hinauf, so dass sie dem Leuchten der Geissler'schen Röhren ähnelte. — Zugleich mit diesen Detonationen schwärzte sich der Alkohol bis zur völligen Undurchsichtigkeit, und

aus ihm setzte sich im Ruhezustande ein schwarzes Pulver ab. — Nach und nach steigerte sich nun die Temperatur bis zu 78° C., während dessen immer noch die Erscheinung beliebig hervorgebracht werden konnte. — Das Phänomen blieb ganz dasselbe, ob directes oder gespiegeltes Licht angewendet wurde. — Magnesiumlicht und die Flamme, die beim Anzünden von Stickstoffgas, welches mit Schwefelkohlenstoffdampf geschwängert ist, entsteht, brachte genau dieselbe Erscheinung hervor. — Dieselbe Wirkung hatte electricisches Licht und dasjenige, welches auf schmelzendem chlorsaurem Kali verbrennender Schwefel erzeugte. — Das oben erwähnte schwarze Pulver, welches wahrscheinlicherweise Kohlenstoff ist, sowie die anderen flüssigen, höchst widerlich riechenden, roth gefärbten Producte, konnten wir wegen Mangel an Zeit nicht näher untersuchen.

6) Ueber die Producte der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Cinchonin.

Wenn nach E. Caventou und Ed. Willm (Compt. rend. t. 69, p. 284) eine kalt gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali tropfenweise einer Lösung von schwefelsaurem Cinchonin in verdünnter Schwefelsäure zugesetzt wird, so tritt unter Abscheidung von Manganoxydhydrat augenblicklich Entfärbung ein. Bei fortgesetztem Zusatz verlangsamt sich die Entfärbung sichtlich und wenn dieselbe einige Minuten in Anspruch nimmt, so ist die Gewichtsmenge des hinzugefügten Kalisalzes ungefähr derjenigen des in der Lösung befindlichen schwefelsauren Cinchonin gleich. Gegen die Mitte der Reaction entweicht reine Kohlensäure. Ammoniak oder Salpetersäure werden dabei nicht gebildet.

Als Hauptproducte der so bewerkstelligten Oxydation haben die Vff. wesentlich 4 Substanzen isolirt und genauer untersucht.

1) Cinchonetin, eine indifferente Substanz, welche sowohl mit Basen und Säuren wenig beständige Verbindungen eingeht.

2) Carboxychinonsäure, eine sehr schön krystallisirende Säure.

3) Eine Substanz, welche die alkalische Kupferlösung reducirt.

4) Hydrocinchonin.

Das Hydrocinchonin enthält 2 At. Wasserstoff mehr wie das Cinchonin. Seine procentische Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ ausgedrückt. Merkwürdiger Weise widersteht diese wasserstoffreichere Basis der Oxydation mit übermangansauerm Kali hartnäckig und da es wenig plausibel erscheint, dass das Cinchonin bei dem Oxydationsprocess einer Reduction unterliegt, so muss die neue Basis in den Chinarinden schon fertig gebildet enthalten sein. Die Ansicht, dass das Cinchonin ein Gemenge mehrerer Basen ist, wurde schon früher und zwar zuerst von Hlasiwetz ausgesprochen, indem dieser Chemiker auf die wenig übereinstimmenden analytischen Resultate aufmerksam machte, welche von verschiedenen Chemikern über die procentische Zusammensetzung des Cinchonin vorliegen.

Das Hydrocinchonin schmilzt bei 268° (nicht corrigirt), das Cinchonin bei 257° . Die Verschiedenheit des Hydrocinchonin von dem Cinchonin macht sich ferner durch eine geringere Ablenkung der Polarisationsebene bemerkbar.

Unter denselben Bedingungen betrug diejenige der neuen Basis $+ 10^{\circ} 55'$ und die des Cinchonin $+ 10^{\circ} 48'$. Das Hydrocinchonin ist in Wasser unlöslich, aus heissem Alkohol krystallisirt es in kleinen glänzenden Nadeln. Bei einer Temperatur von 15° löst 1 Liter 90procentigen Alkohols 7,22 Grm. davon auf. Seine Salze sind in Wasser löslich, krystallisiren gut und besitzen einen bitteren Geschmack.

Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{26}N_2OPtCl_6H_2$, krystallisirt in voluminösen glänzenden Nadeln.

Das Hauptproduct der Oxydation ist das Cinchonetin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$. Es krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in seideartigen silberglänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol sehr wenig löslich. Verdünnte Säuren und Basen lösen dasselbe auf, concentrirte Kalilauge dagegen nicht. Aus der Barytlösung fällt die Basis beim Einleiten von Kohlensäure wieder heraus. Dieselbe wird selbst in der Siedhitze von übermangansauerm Kali wenig

angegriffen. Ihr Drehungsvermögen ist schwächer wie dasjenige des Cinchonin.

Die Carboxychinonsäure, $C_{21}H_{14}N_2O_4$, besitzt 1 At. Kohlenstoff mehr im Molekül als das Cinchonin. Bei ihrer Bildung muss daher neben der Oxydation eine gleichzeitige Addition von Kohlenstoff stattgefunden haben. Carius' Synthesen der Benzoësäure und Phtalsäure aus reinem Benzol lassen diese Ansicht als sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Säure scheint auch nur dann gebildet zu werden, wenn die Oxydation des Cinchonins bis zur energischen Kohlensäureentwicklung getrieben wird. Die Carboxychinonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in harten glänzenden Prismen. Kalter Alkohol löst ungefähr 1,8 p.C., kochender Alkohol etwas mehr als 3 p.C. davon auf. Sie ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren jedoch schlecht. Das Barytsalz besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}N_2O_4Ba$.

Das Kupfersalz, $C_{21}H_{12}N_2O_4Cu$, bildet einen anfangs amorphen grünlichen Niederschlag, der aber schnell krystallinisch und tief dunkelblau wird. Das Silbersalz fällt in Form eines krystallinischen sehr beständigen Niederschlags. Mit Platinchlorid liefert die freie Säure ein in breiten Lamellen krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig lösliches Platindoppelsalz.

Mit der Untersuchung der Substanz, welche alkalische Kupferlösung reducirt, sind die Vff. zur Zeit noch beschäftigt, sie beabsichtigen auch das Chinin einer analogen Behandlung zu unterwerfen, um einige Anhaltspunkte über die Constitution dieses interessanten Alkaloids zu gewinnen.

VII.

Ueber Gewinnung reiner Titansäure, sowie über ihre
Trennung von Zirkon und Eisen.

Von

Gustav Streit und Benno Franz.

Wer öfterer Gelegenheit gehabt hat, mit Titansäure arbeiten zu müssen, wird uns bezeugen können, welche Schwierigkeiten sich der Reindarstellung derselben, namentlich ihrer Trennung von Eisen, entgegenstellen. Da wir in der Lage waren, grosse Mengen von Titanrohmaterialien (unter anderem $\frac{1}{2}$ Ctr. Rutil) auf Titansäure verarbeiten zu müssen, so musste es natürlich unsere erste Aufgabe sein, eine Prüfung und bezügliche Vergleichung der bis jetzt üblichen Methoden anzustellen. Das Resultat derselben folgt in Nachstehendem.

**1) Vergleichende Untersuchung der bis jetzt üblichen
Methoden.**

Die gewöhnlichen Rohmaterialien, deren man sich zur Darstellung reiner Titansäure bedient, sind Rutil, Anatas, Brookit, bestehend aus reiner Titansäure, mit etwas Eisen, meist auch Spuren von Wolfram und Zinn gemengt, dann Titaneisen, titansaures Eisen, die sämmtlich in oft vorzüglichen Qualitäten von verschiedenen Fundorten Europas und Amerikas bezogen werden.

Das am häufigsten verwendete ist ohnstreitig der Rutil, den man, zuweilen in prachtvoll ausgebildeten Krystallen, in Ungarn, der Schweiz, Frankreich (Limoges) vielfach findet und der seiner Billigkeit halber zur Verarbeitung am geeignetesten ist.

Zu seiner Aufschliessung sind unseres Wissens 4 Methoden bekannt, bei denen zur Anwendung kommt:

- 1) kohlen-saures Kali,
- 2) saures schwefel-saures Kali,
- 3) Chlorgas,
- 4) Fluss-spath und Schwefel-säure.

Jedes dieser aufschliessenden Mittel erfüllt erfahrungsmässig seinen Zweck gleich gut.

Es hat in der That auch bis jetzt in der Art und Weise der Aufschliessung nicht die mindeste Schwierigkeit gelegen, der Hauptübelstand war und blieb immer die schliessliche Entfernung des Eisenoxyds, welches in Spuren der Titansäure mit ungemeiner Hartnäckigkeit zu folgen pflegt und das nach dem Trocknen und Glühen ihr eine gelbe oft sogar schmutzig bräunliche Farbe ertheilt. Unseres Wissens ist es Wöhler, dem wir nächst den Entdeckern des Titans, dem englischen Geistlichen Gregor und dem deutschen Chemiker Klaproth die meisten Angaben über den Gegenstand verdanken.

Zur Gewinnung reiner Titansäure schliesst Wöhler*) den Rutil zu einem Theil mit 3 Th. kohlensaurem Kali auf.

Behufs weiterer Verarbeitung wird die Schmelze mit wässriger Flusssäure behandelt, siedend heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Das entstandene Fluortitankalium wird wiederholt mit Wasser umgerührt und ausgepresst, endlich abermals aufgelöst.

Den Umstand, dass aus kalter Fluortitankaliumlösung, die eisenhaltig ist, das Eisen sofort mit Ammoniak gefällt wird, wohingegen das Titan erst nach einiger Zeit in den Niederschlag geht, benutzte Wöhler, das Eisen auf diese Weise von der Titansäure zu trennen.

Wir bemerken hierzu, immer gestützt auf sehr sorgfältig ausgeführte Versuche, dass selbst bei genauester Arbeit immer eine oft nicht unerhebliche Menge Titansäure mit niedergelassen wird. Meist mag dieselbe, da man filtriren, nicht decantiren muss, erst auf dem Filter gefällt werden. Wir haben den Titansäuregehalt solcher Niederschläge zwischen 5 und 60 p.C. gefunden. Selbst wenn man vorher die dem vorhandenen Eisen äquivalente Menge Ammoniak bestimmt und zugiebt, fällt immer etwas Titansäure mit dem Eisen, etwas Eisen bleibt bei der Titansäure.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 64, 212; Pharmaceut. Centralblatt 1850, p. 25.

Hat man die Lösung endlich vom Eisen befreit, so wird die Titansäure mit Ammoniak gefällt.

Wir verkennen nicht, dass so gefällte Titansäure allerdings absolut eisenfrei ist, und bei einiger Sorgfalt ein schön weisses Präparat darstellt, allein es stellen sich der Methode im Grossen verschiedene Hindernisse hemmend in den Weg.

Einmal ist die geringe Löslichkeit des gebildeten Fluortitankaliums der völligen und energischen Einwirkung der Flusssäure äusserst hinderlich, dann aber ist auch das Umkrystallisiren grösserer Mengen eine sehr beschwerliche und wegen des grossen Volumens lästige Arbeit, abgesehen davon, dass ein fast nie zu vermeidender kleiner Ueberschuss von Flusssäure Glas- und Porcellangefässe ausschliesst. Wir von unserem Standpunkte aus mussten aber auch die Höhe der Kosten in Frage ziehen und dass sich diese mit angewendeter Flusssäure eben nicht niedrig stellen würde, beweist der Umstand, dass ein Pfund wässriger Flusssäure (*Acidum hydrofluoratum* des Handels) $1\frac{1}{2}$ Thaler kostet.

Dr. V. Merz *) in Zürich modificirt das Verfahren. Er bringt die Schmelze des Rutils mit kohlen-saurem Kali in Wasser, laugt aus und löst das rückständige saure Kaliumtitanat in Salzsäure. Zu dieser Lösung bringt man Fluorkalium, es bildet sich Fluortitankalium wohl nach der Gleichung:



Behufs weiterer Reinigung werden die Krystalle gesammelt, wiederholt mit Wasser angerührt und ausgepresst, schliesslich in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Nach abermaligem Lösen werden stets mitgefallene kleine Mengen Eisen mit Schwefelammonium gefällt und abfiltrirt. Im Filtrate zerstört man vor weiterer Verarbeitung etwa überschüssiges Schwefelammonium, weil es allmählich Titansäure abscheiden würde. Die jetzt erhaltenen Krystalle werden abermals wiederholt mit Wasser angerührt, ausgepresst und schliesslich, nachdem sie in Lösung gebracht, mit Ammoniak gefällt.

*) Dies. Journ. 99, 157; Wagner's Jahresber. 1867, p. 305.

Diese Methode liefert zwar ebenfalls ein schönes und reines Präparat, allein es sind bei ihr im Ganzen dieselben Bedenken zu erheben, wie bei der von Wöhler. Beiden gemeinschaftlich ist noch die ausserordentlich lästige und zeitraubende Verarbeitung der Mutterlaugen, die oft noch 30 bis 40 p.C. der ganzen Säure enthalten.

Trotzdem nun, dass das Pfund Fluorkalium (*Kalium fluoratum pur.* des Handels) $4\frac{1}{2}$ Thaler kostet, würden wir dennoch, wenn wir zwischen den beiden Methoden die eine wählen müssten, die von Merz vorziehen, da sie neben bequemerer Arbeit uns auch ein günstigeres Resultat ergeben hat.

Berthier *) schliesst die Titanrohmaterialien ebenfalls mit kohlensaurem Kali auf, zieht mit Wasser aus und bringt das rückständige saure Kaliumtitanat mittelst Salzsäure in Lösung. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, falls eine Vorprobe Anwesenheit von Zinn dargethan hat, um dasselbe als Schwefelzinn auszufällen. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Niederschlags wird das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und so alle Titansäure und alles Eisen gefällt.

Sollte jetzt die Flüssigkeit nicht nach Schwefelammonium riechen, so kann dasselbe möglicherweise nicht ausge reicht haben, man muss deshalb, um sicher alles Eisen in Schwefeleisen zu verwandeln, noch so viel hinzusetzen, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht.

Nach dem Decantiren übergiesst man den Niederschlag mit wässriger schwefliger Säure, die alles gebildete Schwefeleisen und Schwefelmangan auflöst, die Titansäure dagegen als weisses Pulver zurtücklässt.

Uns ist es bei Anwendung eines halben Pfundes Rutil nie gelungen, auf diese Weise ein reines Präparat zu erhalten; bei ganz kleinen Mengen, wo man fast unter völligem Luftabschluss arbeiten kann, ergiebt sie dagegen ein genügendes Resultat.

Mosander lässt ebenfalls mit kohlensaurem Kali auf-

*) Ann. de Chim. et de Phys. [2] t. 50, p. 362; Ebend. [3] t. 7, p. 85; Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, 246.

schliessen. Die Schmelze wird gekocht, wobei alle Titansäure eisenhaltig zurückbleibt. Der getrocknete Rückstand wird nun im Schwefelwasserstoffstrom anhaltend stark geglüht, endlich das gebildete Schwefeleisen mit warmer Salzsäure ausgezogen. Das Verfahren liefert nach wiederholtem Glühen und Ausziehen mit Salzsäure ein ganz gutes Resultat, ist aber ungemein umständlich und zeitraubend.

Ausserdem empfiehlt Mosander*) noch folgendes Verfahren als sehr geeignet, ein gutes und schönes Präparat zu erhalten. Es wird nämlich die salzsaure Lösung der Titansäure mit Ammoniak gefällt. Der getrocknete Niederschlag von Titansäure und Eisenoxyd wird im Wasserstoffstrom stark geglüht, so lange als noch Wasser entweicht. Nach in der Regel 2½ bis 3stündigem Erhitzen wird das entstandene Eisen mit Salzsäure ausgezogen**).

Diese Trennung hat sich uns jedoch als ungenügend bewiesen.

Stromeyer***) fällt die salzsaure Titansäurelösung durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron. Ganz abgesehen davon, dass man hier bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, Schwefel mit in den Niederschlag bekommt, hat das Verfahren auch den Nachtheil, dass stets etwas Eisen, wohl anfangs als schwerlösliches schwefligsaures Eisenoxydul mit in den Niederschlag eingeht und dass dasselbe dann beim Trocknen, wahrscheinlich durch Oxydation, die Säure ganz unfehlbar gelb färbt.

Derselbe Umstand vermag wohl auch das Gelbwerden, also den Eisengehalt der Säure, nach Berthier's Methode dargestellt, bedingen.

Wir kommen jetzt zu der Aufschliessung mit saurem schwefelsauren Kali.

*) Pogg. Ann. 19, 211.

**) Die aus der Röhre genommene Titansäure ist immer dunkel gefärbt, in Folge von gebildetem Titansesquioxyd, das an der Luft nur sehr schwer und bei sehr hoher Temperatur in weisse Titansäure überzuführen ist.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 127.

Es war zuerst Heinrich Rose, der saures schwefelsaures Kali als Aufschliessungsmittel vorschlug und nach ihm R. Hermann *), der eine Arbeit darüber geliefert.

Man schmilzt, behufs der Aufschliessung, 1 Th. höchst fein gepulverten, womöglich geschlemmten Rutil mit dem sechsfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis, bis vollständige klare Lösung eingetreten ist, was oft eine nicht unbedeutende Zeit in Anspruch nimmt. Nach Hermann soll sich die gepulverte Schmelze in wenig kochendem Wasser völlig klar lösen zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten oder noch mehr beim Verdünnen einen starken Niederschlag fallen lasse. Nach abermaligem Erwärmen soll jedoch dieser Niederschlag wieder verschwinden.

Auf diese Eigenschaft hin will dieser Chemiker eine Trennung der Titan- von Tantal- und anderen Säuren gründen, die nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und nach dem Kochen der Schmelze mit Wasser die Säure ungelöst lassen.

Unsere Erfahrungen in dieser Richtung laufen den Hermann'schen Angaben ganz und gar entgegen. Wenn man nach erfolgter völlig klarer Lösung der Titansäure in saurem schwefelsauren Kali dieselbe mit kochendem Wasser behandelt, gleichviel ob mit grossen oder kleinen Mengen, so erfolgt niemals Lösung, sondern es wird alle Titansäure als solche gefällt.

Behandelt man dagegen die Schmelze mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so erfolgt nach vieler Zeit, nach vielem Umschütteln und unter Anwendung sehr grosser Wassermengen völlige Lösung. Diese Flüssigkeit lässt jedoch beim Kochen ebenfalls alle Titansäure fallen und zwar immer in Begleitung nicht unbeträchtlicher Eisenmengen. Das von Hermann angegebene Verhalten der Schmelze ist nicht richtig *),

*) Dies. Journ. 88, 92.

***) Als Beweis unserer Behauptung führen wir noch die Beobachtung an, dass eine Titansäurelösung durch schwefelsaures Kali nach einiger Zeit ziemlich vollständig gefällt wird. Nimmt man einen grossen Ueberschuss, so tritt die Fällung bereits nach einer viertel Minute ein.

ebenso wenig wie die darauf gegründete Trennungsmethode der Titan- von Tantal- und Niobsäure.

Ausser diesen Methoden eignet sich vorzugsweise zur Darstellung reiner Titansäure nach Dr. V. Merz *) in Zürich das Titanchlorid, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf ein Gemenge von geschlämmtem Rutil und Kohle bei dunkler Rothglühhitze entsteht. Man mengt zweckmässig den Rutil mit gepulverter Holzkohle und gewöhnlichem Brennöl zu einem dicken Brei, aus diesem formt man kleine Würstchen, die man in einem gut bedeckten hessischen Tiegel ziemlich lebhaft glüht. Merz empfiehlt zur Verarbeitung grösserer Mengen Glasretorten, die mit einem mit Kuhhaaren gemengten und mit Sodawasser angerührten Lehmbeschlage umkleidet werden. Ist der Beschlag gut lufttrocken geworden, so bringt man die ausgeglühte Masse in die Retorte, die ganz davon angefüllt sein darf. Mittelst eines Korkes lässt man durch den Hals der Retorte das Gasleitungsrohr bis in den Bauch derselben treten, während man mit Hilfe einer zweiten Durchbohrung des Korkes einen Condensations-Apparat mit derselben in Verbindung bringt. Es ist sehr zu beachten, dass der Einwirkung des Chlorgases ein Ausglühen der Masse im trocknen Kohlensäurestrom vorhergehen muss, weil selbst Spuren von Feuchtigkeit Zersetzung des Chlorids zur Folge haben. Die dabei ausgeschiedene Titansäure verstopft sehr gern die Röhren, ein Umstand, der nicht selten ein Misslingen der ganzen Operation zur Folge hat. Man hat also von vornherein auch noch auf möglichst weite Glasröhren Bedacht zu nehmen. Das so erhaltene Titanchlorid ist stets nicht unbedeutend eisenhaltig, es muss deshalb, zweckmässig über etwas Natriumamalgam, umdestillirt werden. Ein-, höchstens zweimalige Destillation ergibt ein genügend reines Präparat.

Zur Abscheidung der Titansäure verdünnt man das Chlorid unter möglichster Vermeidung von Wärme, mit Wasser und fällt mit Ammoniak.

Es ist in der That leicht, auf diese Weise ein eisenfreies

*) Dies. Journ. 99, 161; Wagner's Jahresberichte 1867, p. 305.

Product zu erhalten und wir können die Methode bei Verarbeitung kleiner Mengen, die vielleicht 1 Kilo nicht übersteigen, mit gutem Gewissen empfehlen, auch deswegen schon, weil man gleichzeitig mit der interessanten Verbindung des Titans mit Chlor, dem Titanchlorid, bekannt wird; allein es ist nicht zu verkennen, welche Schwierigkeiten und Umständlichkeiten uns bei Verarbeitung eines halben Centners Rutil hemmend in den Weg getreten wären.

Denn einmal, abgesehen davon, das an sich sehr belästigende Titanchlorid wiederholt umdestilliren zu müssen, ist das so massenhafte und so lange anhaltende Einleiten von Chlor, das noch dazu sorgfältigst getrocknet sein muss und das wegen des herrschenden hohen Druckes die Apparate gern undicht macht, eine so beschwerliche Arbeit, dass man dieselbe gern, wenn irgend möglich, zu umgehen sucht.

Retorten von Glas haben sich uns aber auch, trotz sehr sorgfältig ausgeführten Beschlagens, durchaus nicht bewährt, da sie einmal gern springen, dann aber bei nur einigermaßen zu hoch gesteigerter Hitze leicht weich werden.

Röhren von Porcellan aber empfehlen sich nicht wegen ihres verhältnissmässig hohen Preises.

Der letzte, uns bekannte Weg der Aufschliessung endlich ist der von Weber *) angegebene. Man mengt das fein gepulverte Material mit 2 Th. Flussspath, setzt so viel mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, und erwärmt. Der hell gewordene Inhalt der Blei- oder Platinschaale wird in einen Ueberschuss von Wasser gebracht, wobei sich Gyps abscheidet. Die grüne, Titansäure und Eisen enthaltende Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag colirt, mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit schwefliger Säure das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. Die nun resultirende Lauge wird in kochendes Wasser gegeben, das Kochen einige Zeit unterhalten und die Titansäure auf diese Weise abgeschieden.

Um sie von immer mit gefallenem Eisen zu trennen, wird

*) Wagner's Jahresberichte 1864, p. 284.

sie mit Flusssäure gelöst und nach Wöhler's Methode weiter verarbeitet. — Bei ihr treten dieselben Bedenken zu Tage, die oben angegeben sind.

Da sich uns nun bei diesen Voruntersuchungen keine der besprochenen Methoden als geeignet herausstellte, sei es, dass uns hier die grossen Mengen des vorliegenden Materials hindernd im Wege standen, sei es, dass dort keine absolut reine, zumal eisenfreie Titansäure resultirte, so mussten wir darauf bedacht sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, das neben möglichst grosser Leichtigkeit der Arbeit und geringen Kosten ein schönes und weisses Präparat liefert.

Und es ist uns in der That gelungen, ein solches Verfahren aufzufinden und zwar in der Behandlung mit Essigsäure. Das Nähere ergibt sich aus dem Folgenden.

2) Gewinnung der Titansäure nach unserer Methode.

Der fein gepulverte und geschlemmte Rutil wird mit dem 3fachen Gewichte kohlen-sauren Kalis innigst gemeugt und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Die Temperatur ist möglichst hoch zu halten, damit die Masse bald in guten ruhigen Fluss kommt. Ist dieser Zustand eingetreten und entwickeln sich keine Gasblasen mehr, so giesst man die Schmelze auf eiserne Platten aus. Wir benutzten hierzu vortheilhaft die Verschlussplatten von Gasretorten, die von einem niedrigen Holzbock getragen werden. Dieselben besitzen am Rande eine Erhöhung, welche das Ueberlaufen beim Ausgiessen hindert. Man hat bei dem Ausgiessen, um die spätere Arbeit möglichst zu erleichtern, darauf zu sehen, dass man möglichst dünne Platten der Schmelze erhält.

Diese werden in eisernen Reibschalen zerrieben und, um sie ganz fein zu zertheilen und dem auslaugenden Wasser möglichst viel Angriffsfläche zu bieten, geschlemmt.

Es lösen sich bei wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser, kieselsaures Kali und eventuell wolframsaures, während saures Kaliumtitanat und Eisenoxyd ungelöst bleiben.

Nach möglichst vollständiger Entfernung der Kieselsäure nimmt man den Rückstand mit roher Salzsäure auf, wiederum unter möglichst thunlicher Vermeidung von jeder Erwärmung.

Gewöhnlich entsteht hierbei eine trübe Lösung, welche auf Rechnung von vorher nicht genügend ausgewaschenen kiesel- und wolframsauren Salzen zu setzen ist.

Da in den Rutilen von verschiedenen Fundorten oft Eisenoxyd enthalten ist, so thut man gut, wenn man vorher in einer Probe dasselbe nachgewiesen, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

Man vertreibt den in der Flüssigkeit gelösten Schwefelwasserstoff, um nicht immerfort durch den schlechten Geruch belästigt zu werden, dadurch, dass man einige Zeit bis auf etwa 45° C. erhitzt, welche Temperatur eine genügend angesäuerte Titansäurelösung ohne Trübung verträgt.

Die nun statthabende Filtrirung vollzieht man am besten in einem hölzernen Bottich mit doppeltem Boden. Der obere davon ist vielfach durchlöchert und trägt eine Strohschicht, auf der sich eine Kiesbettung befindet. Dicht über dem unteren Boden ist der Bottich seitlich durchbohrt, um ein Glasrohr aufzunehmen, durch welches das Filtrat in einen untergestellten Topf abläuft.

Wir arbeiteten so, dass das Filtrat enthielt

8,58 p.C. Titansäure,

0,22 „ Eisenoxyd,

0,66 „ Eisenoxydul.

Um hieraus die Titansäure zu fällen, versetzt man die Lösung mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ ihres Volumens Essigsäure vom spec. Gew. 1,038, und mit $\frac{1}{3}$ des Volumens verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält. Nach 8- bis 10stündigem Kochen, das wir mit Hilfe von Dampf bewerkstelligten, constatirt man die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mit Zink oder mittelst schwefligsaurem Natron.

So gefällt ist die Titansäure weiss und absolut eisenfrei, dabei ist der Niederschlag pulverig, so dass er sich leicht absetzt und durch Decantiren gewaschen werden kann.

Fängt er an, sich schwer abzusetzen, so ist das ein Zeichen seiner Reinheit.

Versucht man, Titansäure zu filtriren, so geht sie, sobald sie anfängt, reiner zu werden, milchigt durchs Filter. Zu den

bisher gekannten Mitteln zur Vermeidung dieses Uebelstandes, können wir ein neues hinzufügen, nämlich ebenfalls wieder die Essigsäure.

Beim Hinzufügen der Essigsäure zur ursprünglichen Lösung tritt häufig, wenn diese sowohl als auch die Essigsäure sehr concentrirt sind, schon in der Kälte eine Fällung ein; die jedoch immer unvollständig bleibt. Nach dem vollständigen Waschen wird die Titansäure getrocknet und geglüht.

Die Essigsäure zeigt hierbei ein höchst bemerkenswerthes Verhalten. Unserer Ansicht nach fällt beim Kochen einer eisenhaltigen Titansäurelösung, je nach dem Verhältnisse der Stoffe und den Concentrationen ein verschieden zusammengesetztes, jedoch sehr saures Eisentitanat und es scheint die Essigsäure die Fähigkeit zu besitzen, die Bildung dieser nicht erwünschten Verbindung zu verhindern.

Gleich der Essigsäure kommt noch einigen anderen organischen Stoffen, namentlich der Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Oxalsäure, die Fähigkeit zu, die Titansäure durch Kochen eisenfrei zu fällen. Ein Unterschied in der Wirkung, ob die Säure flüchtig oder nicht, tritt hier nicht ein, obwohl man aus Analogieen darauf schliessen könnte.

Der Umstand, dass eine sehr verdünnte Eisenoxydlösung auf genügenden Zuckerzusatz von Ammoniak nicht gefällt wird, brachte uns auf die Idee, dieses Verhalten zur Trennung des Eisens von der Titansäure anzuwenden. Wir erhielten jedoch ein negatives Resultat, indem selbst bei mehr als hundertfacher Verdünnung durch Kochen eisenhaltige Titansäure gefällt wurde. Wird jedoch noch stärker verdünnt und fällt man nun mit Ammoniak, so resultirt eine genügend eisenfreie Titansäure, da der anwesende Zucker die Fällung des Eisens verhindert, wenn man nur vorher Sorge getragen, dass alles Eisen als Oxydsalz vorhanden ist.

3) Trennung der Zirkonerde von Titansäure.

Die Trennung der Zirkonerde von Titansäure war bisher stets nur eine unvollständige. Die beste bekannte ist jedenfalls die von Pisani, welcher mittelst Zinks die Titansäure zu Sesquioxyd reducirt und dieses mit Chamäleonlösung

titriert. *) Die Methode liefert bei Befolgung der vorgeschriebenen Handgriffe bezüglich der Verdünnung etc. ein Resultat, das jedoch noch einen Fehler von 5 p.C. zulässt. Eine andere Methode der Trennung in den natürlich vorkommenden Verbindungen von Titansäure und Zirkonerde, als Aeschynit, Wöhlerit, Eudialyt, Polymignit etc. giebt R. Hermann**), über deren Zuverlässigkeit aus dem Text mancherlei Zweifel hervorgehen, deren Hervorhebung wir uns zunächst gestatten wollen.

Nach der neuesten uns vorliegenden Arbeit über die Hydrate der Titansäure von Dr. V. Merz***) ersieht man die ungewein wechselnde Zusammensetzung derselben und dass der Wassergehalt je nach der Temperatur und der Zeit, wo sie an der Luft gelegen, zwischen 7 und 36 p.C. schwankt. Die unter „2“ in Hermann's Arbeit angeführte Bestimmung ist demnach ganz werthlos.

Unter „3“ erhielt Hermann 0,97 Th. Titansäure zu wenig und dagegen ganz natürlich ebenso viel Zirkonerde mehr. Er berechnete aus dem erhaltenen Ueberschuss an Zirkonerde, dass so viel zurückgehalten worden sei, um $\frac{1}{6}$ titansaure Zirkonerde zu bilden. In demselben Athemzuge giebt er aber auch zu, dass auch Zirkonerde mit Titansäure gefallen sei.

Wir sind der Ansicht, dass eine auf so unsicheren Unterlagen beruhende Analyse so gut wie keine ist, da in ihr Differenzen von 16 p.C. vorhanden sind, die durch eine sehr fragliche Rechnung ausgeglichen werden müssen.

Auf die Trennung des Eisens von der Titansäure mittelst Essigsäure nun gründen wir eine Methode der Analyse, deren Genauigkeit durch unten stehende Daten bewiesen werden soll. Eine schwefelsaure Titansäurelösung enthielt

4,23	Grm.	TiO ₂ ,
0,188	„	FeO,
0,062	„	Fe ₂ O ₃ .

Dieselbe wurde vermischt mit einer schwefelsauren Lö-

*) Dies. Journ. 97, 118.

**) Ebend. 97, 338.

***) Ebend. 99, 157.

sung von 0,613 Grm. geglühter Zirkonerde. Giebt man nun zu dieser Mischung ein etwa gleiches Volumen Essigsäure und kocht, so fällt alle Titansäure, während alles Zirkon und Eisen gelöst bleibt.

Die abfiltrirte Titansäure ergab abzüglich der Filterasche

4,212 Grm. TiO_2 ,

also 0,018 Grm. zu wenig, was etwas über $\frac{1}{10}$ p.C. entspricht.

Im Filtrate wurde Zirkonerde und Eisen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gab nach dem Glühen ein Gewicht von

0,896 Grm. $\text{Zr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

abzüglich der Filterasche.

Das Eisen aus der Titanlösung berechnet sich als Eisen-oxyd auf

0,271 Grm. Fe_2O_3 .

Dieses abgezogen von 0,896 ergibt

0,625 Grm. Zr_2O_3 ,

also ein Zuviel von

0,012 Grm. = 1,59 p.C.

Wäre Eisen und Zirkonerde zusammen im Niederschlage zu bestimmen, so würde man denselben wägen, lösen und das Eisen titiren.

Ganz besonders müssen wir aber noch hervorheben, dass man nur mit schwefelsauren Lösungen arbeiten darf, weil mit Sicherheit nur aus ihnen durch Kochen alle Titansäure gefällt wird.

VIII.

Ueber die Verbindungen des Tantals und Niobs.

Von

C. Rammelsberg.

(Aus Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 186, 352.)

(Schluss von Bd. 107, p. 334 resp. 352 dies. Journ.)

Niob.

H. Rose erhielt aus Nioboxyfluorid (seinem Unterniobfluorid) durch Natrium ein schwarzes Pulver, welches er für

metallisches Niob hielt. Da 100 Th. indessen beim Glühen nur 20,6 Sauerstoff aufnahmen, die Zunahme aber mehr als das Doppelte betragen muss, so war es kein Niob, sondern ein niederes Oxyd (s. dieses).

Marignac hat Kaliumniobfluorid mit Natrium reducirt, und sich dazu eiserner Tiegel bedient. Nach der Behandlung mit Wasser, unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, bleibt ein dunkelgraues Pulver, dessen V. G. = 6,0 bis 6,6 ist, unlöslich in verdünnten Säuren, und an der Luft unter dem Glühen zu Niobsäure verglimmend. Aber auch dieses Niob ist nicht rein, denn seine Gewichtszunahme beträgt nur 35 bis 38 p.C. anstatt 42,5. Es enthält überdiess *Wasserstoff*, denn es bildet beim Verbrennen in trockner Luft Wasser. Dieser Gehalt macht 0,9 — 1,05 — 1,26 p.C. aus. Eine Verbindung HNb müsste 1,06H enthalten und bei ihrer Verwandlung in Niobsäure um 41 p.C. am Gewicht zunehmen.

Als Marignac versuchte, das Kaliumniobfluorid durch Magnesium zu reduciren, entstand eine heftige Detonation. Unter Anwendung von Aluminium und eines Koblentiegels bildete sich ein Regulus, der nach Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein graues krystallinisches Pulver hinterliess, eine Legirung Nb_2Al_3 ,

		Gef.		
2Nb	188	53,44	52,77	53,13
3Al	163,8	46,56	46,70	45,81
	351,8	100,00	Si	0,59
			100,06	99,45

Diese Legirung hat also genau die Zusammensetzung der auf gleiche Art entstehenden des Tantals. Ihr V. G. ist = 4,45 bis 4,52. Sie verbrennt in der Elamme mit vielem Glanz, oxydirt sich aber beim Erhitzen sehr schwer. Mit siedender HCl entwickelt sie H; die Auflösung ist braun, grünlich, blau, wird dann trübe und setzt ein blaugraues Pulver ab, welches an der Luft weiss wird. Verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure sind ohne Wirkung.

Kaliumniobfluorid wird von Zink nicht reducirt. Auch der elektrische Strom, durch das geschmolzene Salz geleitet, liefert kein Niob.

Von Blomstrand liegt nur die Angabe vor, Niobchlorid gebe in Wasserstoff ein spiegelndes Metall.

H. Rose: Pogg. Ann. 104, 310.

Marignac: Arch. d. sc. 1868 Fevr.

Atomgewicht des Niobs.

Marignac hat sich zur Bestimmung desselben des Kalium-Nioboxyfluorids bedient, und vorläufig die Zahl 94 angenommen.

H. Rose erhielt als Mittel von 10 Analysen des Oxychlorids (seines Unterniobchlorids) 48,21 Cl und 61,83 Nb₂O₅. Geht man von der Formel NbOCl₃ aus, so würde gemäss der Chlorbestimmung Nb = 98,45 sein. Der höchste Chlorgehalt = 49,19 p.C. führt jedoch zu der Zahl Marignac's 94, was dieser zur Bestätigung dient.

Niobchlorid.

Das reine Niobchlorid ist eine gelbe krystallinische Masse. Es ist im reinen Zustande nach Marignac:

		Gef.		
NbCl ₅				
Nb	94	34,62	—	—
5Cl	177,5	65,38	65,22	65,23
	271,5	100,00		
= Nb ₂ O ₅		49,35	—	49,34
				49,38

H. Rose hat 8 Analysen seines gelben Niobchlorids mitgeteilt, worin 63,25 bis 58,02 Chlor gefunden waren, während die Menge der Niobsäure von 49,0 bis 55,7 differirte. Hieraus geht hervor, dass ein Tantalgehalt vermindernd auf das Chlor, vermehrend auf die Säure gewirkt hat.

Nach Deville schmilzt das Niobchlorid bei 194°*), siedet bei 240°₅, und hat bei 350° ein Gas-V.-G. = 158, während das berechnete = $\frac{271,5}{5} = 135,75$ ist.

Durch Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung der Niobsäure. Nach H. Rose bleibt eine kleine Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Nach Demselben

*) 212° nach H. Rose bei dem tantalhaltigen.

löst es sich in Alkohol klar auf; bei der Destillation geht Chloräthyl, Alkohol und HCl über, und es bleibt eine dicke Flüssigkeit zurück, die mit Wasser eine Auflösung bildet und vielleicht niobsaures Aethyl enthält.

Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung trübt sich mit der Zeit und gerinnt. Setzt man Wasser hinzu und filtrirt, so enthält das opalisirende Filtrat viel Niobsäure, welche durch Kochen fast vollständig niederfällt. Kocht man aber Niobchlorid mit der Säure, und verdünnt mit Wasser, so entsteht eine klare Auflösung, die durch Kochen nicht gefällt wird, und auch nach Zusatz von Schwefelsäure erst beim Kochen einen Niederschlag giebt. Gegen Schwefelsäure verhält es sich ähnlich dem Tantalehlorid. (H. R.)

Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd löst das Niobchlorid grösstentheils (das tantalfreie vielleicht vollständig) auf.

Die saure Auflösung des Niobchlorids giebt mit Zink eine schön blaue Färbung.

H. Rose: Pogg. Ann. 104, 432.

Deville: C. rend. Séance du 12. Juin 1865.

Marignac: Arch. d. sc. 1865 Juillet, Aout.

Nioboxchlorid. (Unterniobchlorid H. R.)

Es entsteht neben dem Chlorid beim Erhitzen von Niobsäure und Kohle in Chlor. — Rein erhält man es, wenn man die Dämpfe von Niobchlorid über erhitzte Niobsäure leitet, welche dabei vollständig verschwindet. (Mar.)

Weiss, seidenglänzend.

H. Rose hat in zehn Versuchen die Menge des Chlors und der Niobsäure ermittelt. Später ist es von Deville analysirt worden.

		$NbOCl_3$		H. Rose gef.	
				im Mittel	Deville
Nb	94	43,5	Nb_2O_5 61,9	61,82	
O	16	7,4			
3Cl	106,5	49,2			48,9
	216,5	100,0			

H. Rose hat gefunden, dass diese Verbindung beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff immer etwas Wasser giebt,

allein er glaubte, dies rühre von einer zufälligen Beimischung von einem Acichlorid her, dessen Menge bei einem sorgfältig bereiteten Präparat jedoch sehr gering sei.

Es ist unschmelzbar, jedoch flüchtig.

Durch starkes Glühen in einem indifferenten Gase zerfällt es in Niobsäure und gelbes Niobchlorid. (Blomstrand).

Deville und Troost fanden das Gas-V.-G. bei $440^{\circ} = 113,7$, bei $860^{\circ} = 114,0$. Das berechnete ist $\frac{216,5}{2} = 108,25$.

Sie leiteten die Dämpfe über feinen Magnesiumdraht, und erhielten neben Chlormagnesium glänzende Krystalle eines niederen Oxyds, wahrscheinlich NbO (Niobyl), weil es mit Chlor sich wieder in das Oxychlorid verwandelt.

Das Nioboxychlorid wird von Wasser zersetzt, gleich dem Chlorid. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auf: kocht man aber und fügt dann Wasser hinzu, so entsteht eine klare Auflösung, welche sich ähnlich der des Chlorids verhält, nur von Schwefelsäure schon in der Kälte getrübt wird. Die Auflösung in Schwefelsäure (in der Wärme) bleibt beim Verdünnen klar, lässt aber beim Kochen die Säure fallen.

Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd (selbst von kohlen-saurem Kali) löst es auf.

Gegen Alkohol verhält es sich wie das Niobchlorid, aber der Rückstand von der Destillation erstarrt zu einer durchscheinenden Masse, die sich in Wasser allmählich auflöst.

H. Rose: Pogg. Ann. 108, 273.

Deville: Compt. rend. t. 60, 1221.

Niobfluorid.

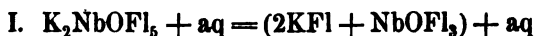
Niobsäure löst sich ungeglüht leicht in Fluorwasserstoffsäure auf; durch Zusatz von Fluorkalium etc. entstehen Doppelfluoride.

Niobsaures Kali oder Natron giebt beim Auflösen in Fluorwasserstoffsäure ein Kalium (Natrium-) Nioboxyfluorid und dasselbe bildet sich auch gewöhnlich an Stelle des reinen Doppelfluorids. Nur durch Auflösen der Oxyfluoride in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure bilden sich die reinen Dop-

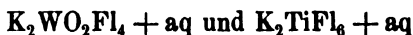
pelfluoride, und diese werden durch Wasser wieder in jene beiden zersetzt. Marignac verdanken wir die Kenntniss dieser Thatsachen.

Kalium-Nioboxyfluorid.

Es giebt mehrere Verbindungen dieser Art.



Dieses Salz ist das gewöhnlichste, und erleidet durch Auflösen und Umkrystallisiren keine Veränderung, während die übrigen im letzten Fall sich zersetzen und zuerst eine gewisse Menge dieses Salzes liefern. Es bildet sehr dünne perlgänzende Blättchen, die bei besserer Ausbildung als zwei- und eingliedrige Krystalle, tafelartig nach der basischen Endfläche, erscheinen. Sie sind isomorph denen des Kalium-Wolframoxyfluorids und des Kalium-Titanfluorids,

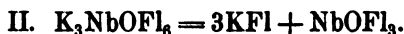


Es verliert das Wasser bei 100°, ist bei 200° noch unzersetzt, und löst sich in 13 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem, auf.



2K	78	25,90		
Nb	94	31,23	Nb ₂ O ₅	44,52
O	16	5,31		
5Fl	95	31,56		
aq	18	6,00		
	301	100,00		

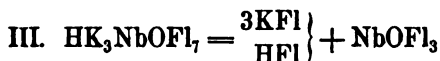
Marignac bediente sich dieses Salzes zur Bestimmung des Atg. vom Niob. Er erhielt als Mittel zahlreicher Versuche 25,92 K, 44,36 Nb₂O₅, 31,72 Fl und 5,87 aq.



Es entsteht durch Zusatz von Fluorkalium zum vorigen, und bildet würfelähnliche Krystalle, die aber, optisch untersucht, weder regulär noch viergliedrig sind, jedenfalls aber den regulären von K₃ZrFl₇ und den regulären oder viergliedrigen von Am₃SiFl₇ und Am₃TiFl₇ sehr ähnlich sind

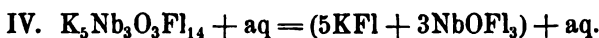
				Gef.
3K	117	34,31		34,27
Nb	94	27,57	Nb ₂ O ₅	39,3
O	16	4,69		39,35
6Fl	114	33,43		32,49
	341	100,00		

Aus der Lösung in warmem Wasser schießt zuerst das vorhergehende an.



Bildet sich bei überschüssigem Fluorkalium und freier Säure, und krystallisirt nadelförmig, d. h. zwei- und eingliedrig, isomorph mit der Zinnverbindung HK_3SnFl_9 .

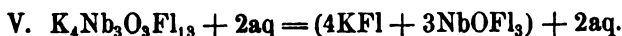
					Gef.
H	1	0,28			
3K	117	32,41			32,34
Nb	94	26,04	Nb ₂ O ₅	37,12	36,9
O	16	4,43			
7Fl	133	36,84			37,8
	361	100,00			



Aus der Mutterlauge des Salzes I, welches aus Niobsäure, HFl und einer ungenügenden Menge KFl bereitet war, in sechsseitigen Prismen von 120°, welche jedoch dem zwei- und eingliedrigen System anzugehören scheinen.

					Gef.
5K	195	24,10			23,94
3Nb	282	34,86	Nb ₂ O ₅	49,7	48,59
3O	48	5,93			
14Fl	266	32,88			31,84
aq	18	2,23			2,00
	809	100,00			

Bei 100° entweicht das Wasser nur theilweise.



Wurde aus der Mutterlauge von Salz IV erhalten, und bildet nicht messbare wahrscheinlich eingliedrige Krystalle, scheinbar rektanguläre Prismen.

					Gef.
4K	156	20,29			20,3
3Nb	282	36,67	Nb ₂ O ₅	52,28	52,2
3O	48	6,24			
13Fl	247	32,12			
2aq	36	4,68			4,7
	769	100,00			

Das Wasser entweicht vollständig erst bei 180°.

Kalium-Niobfluorid.

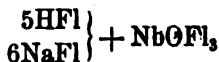
Das reine Doppelfluorür entsteht, wie schon gesagt, durch Auflösen des Oxyfluorürs K_2NbOFl_5 in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. Es bildet kleine zweigliedrige Krystalle, isomorph mit denen des entsprechenden Tantalosalzes. Beim Umkrystallisiren geben sie einen Anschuss (? d. Red.) des Oxyfluorids und eine saure Mutterlauge

				Gef.
2K	78	25,57		25,5 — 28,8
Nb	94	30,82	Nb ₂ O ₅ 43,93	43,7 — 43,9
7Fl	133	43,61		42,1 — 44,3
	305	100,00		

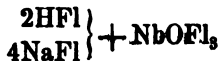
Die von H. Rose untersuchten Salze, welche er durch Auflösen der Säure in HF1 und Zusatz von kohlensaurem Kali erhielt, scheinen Gemenge gewesen zu sein.

Natriumsalze. Marignac beobachtete nur Krystallrinden, keine deutliche Krystalle. Seine Versuche machen die Existenz von $\text{Na}_2\text{NbOFl}_5 + 2 \text{aq}$ und $\text{NaNbOFl}_4 + \text{aq}$ wahrscheinlich.

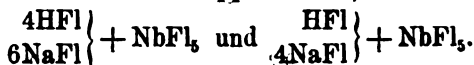
H. Rose hat zwei solcher Salze untersucht, ein schwerlösliches, worin 26,56 Na und 18,05 Nb, und ein aus dessen Mutterlauge erhaltenes, 24,6 Na und 24,37 Nb liefernd. Waren diese Salze Oxyfluortüre, so entspricht das erste



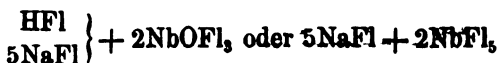
das zweite



Waren es aber reine Doppelfluoride, so wären sie

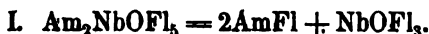


Ein drittes Salz, aus der Mutterlauge des zweiten, mit 19,77 Na und 33,96 Nb, würde



sein.

Ammonium-Nioboxyfluorid.

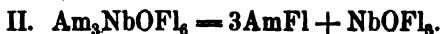


Das gewöhnlichste Salz. Seine zweigliedrigen Krystalle sind isomorph mit denen des Fluoxywolframiats



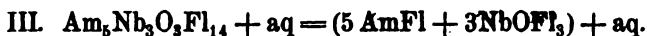
				Gef.
2Am	36	14,94		14,93
Nb	94	39,00	Nb ₂ O ₅	55,6
O	16	6,64		55,15
5Fl	95	39,42		39,55
	<u>241</u>	<u>100,00</u>		

Beim Erhitzen mit Kalk verliert es 21,6 p.C. NH₃ und aq. entsprechend 14,9 NH₄.



Reguläre Krystalle, Würfel und Octaëder, ähnlich dem entsprechenden Kaliumsalz, und evident isomorph dem Ammonium-Zirkonfluorid Am_3ZrFl_7 .

				Gef.
3Am	54	19,42		19,63
Nb	94	33,82	Nb ₂ O ₅	48,2
O	16	5,75		48,23
6Fl	114	41,01		
	<u>278</u>	<u>100,00</u>		



Entschieden sechsgliedrige, optisch einaxige Krystalle, die beim Erhitzen mit dem Wasser auch HFl verlieren.

				Gef.
5Am	90	12,78		12,4
3Nb	282	40,06	Nb ₂ O ₅	57,1
3O	48	6,82		57,0
14Fl	266	37,78		38,80
aq	18	2,56		2,96
	<u>704</u>	<u>100,00</u>		

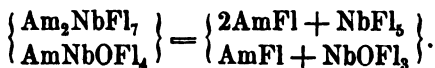


Aus der Mutterlauge des vorigen, in rektangulären Prismen, die nicht genauer messbar sind.

				Gef.
Am	18	8,82		8,5
Nb	94	46,08	Nb ₂ O ₅	65,68
O	16	7,84		65,7
4Fl	76	37,26		
	<u>204</u>	<u>100,00</u>		

Ammonium-Niobfluorid.

Versucht man, das Oxyfluorid I durch HFl_3 in ein Doppelfluorid zu verwandeln, so entsteht ein Doppelsalz, welches in warzenförmig vereinigten fast rechtwinkligen Prismen mit scharfer vierflächiger Zuspitzung anschiesst. Es ist



				Gef. *)
3Am	54	11,56		12,67
2Nb	188	40,26	Nb ₂ O ₅ 57,39	57,00
O	16	3,43		
11Fl	209	44,75		44,67
	467	100,00		

Die Krystalle scheinen 1 Mol. aq zu enthalten.

Zink-Nioboxyfluorid. Marignac erhielt stets nur ein Salz, sechsgliedrig krystallisirend,



				Gef.
Zn	65,5	17,31		17,52
Nb	94	24,83	Nb ₂ O ₅ 35,4	35,64
O	16	4,23		
5Fl	95	25,10		
6aq	108	28,53		
	578,5	100,00		

Das Salz verliert bei 100° einen Theil des Wassers, bei 180° den Rest, jedoch zugleich etwas HFl.

Es ist isomorph mit dem Fluosilikat, dem Fluotitanat und dem Fluostannat des Zinks, $\text{ZnRF}_6 + 6\text{aq}$.

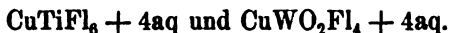
Kupfer-Nioboxyfluorid. Dunkelblaue zwei- und eingliedrige zerfliessliche Krystalle.



				Gef.
Cu	63,5	18,65		18,56
Nb	94	27,61	Nb ₂ O ₅ 39,35	38,90
O	16	4,70		
5Fl	95	27,90		
4aq	72	21,14		
	340,5	100,00		

*) An der Luft getrocknet.

Es erleidet bei 100° keinen Verlust. Seine Krystalle sind isomorph denen des Fluotitanats und des Fluoxywolframats von Kupfer, d. h.



H. Rose: Pogg. Ann. 104, 581.

Marignac: Arch. d. sc. 1865 Juillet, Aoft.

Niobsäure.

Niobsäureanhydrid. Wird auf gleiche Art wie die Tantal säure aus dem Kaliumdoppelfluorid oder dem Oxyfluorid erhalten.

Sie ist weiss, in der Glühhitze aber gelb. Sie ist

$$\text{Nb}_2\text{O}_5,$$

2Nb	188	70,15
50	80	29,85
	268	100,00

Nach dem Glühen ist sie unlöslich in Säuren, jedoch löst sie sich in Schwefelsäure beim Erhitzen auf; diese Auflösung bleibt beim Verdünnen klar, lässt aber beim Kochen alle Niobsäure fallen. Ist die Säure indessen sehr stark geglüht worden, so ist sie in Schwefelsäure fast unauflöslich.

Das V. G. der geglühten Säure (nach dem Schmelzen mit saurem Kalisulfat) ist nach Marignac = 4,37 — 4,46; durch Glühen des Ammoniumoxyfluorids dargestellt, wiegt sie 4,51 — 4,53.

H. Rose hat sehr viele Versuche über diesen Punkt angestellt; die kleinste Zahl war 4,56; nach dem Glühen im Porcellanofen 4,60 — 4,69. Die Säure aus dem krystallinischen Hydrat wog 4,60 — 4,76, die aus dem amorphen aber 5,26, und die durch Schmelzen mit saurem Kalisulfat erhaltene gab ebenfalls 5,21 — 5,94; H. Rose schloss aus seinen Versuchen, dass das V. G., so verschieden es anfangs auch war, durch gleichlanges Glühen dasselbe werde, und die V. G. der amorphen und krystallisirten sich wie 100 : 87,6 verhalten, was sonstigen Erfahrungen, z. B. bei der Kieselsäure, ganz entgegen ist. Ob die höheren V. G. auf einer Beimen-

gung von Tantalsäure beruhen, wie Marignac vermuthet, ist noch zu untersuchen *).

Hydrate des Anhydrids. Durch Zersetzung des Chlorids oder Oxychlorids mit Wasser erhält man eine amorphe Masse; verwandelt es sich aber durch allmähliches Anziehen von Feuchtigkeit in die Säure, so ist es krystallinisch. Beide, gleichwie die durch Chlorwasserstoffsäure gefällte, zeigen beim Erhitzen eine Feuererscheinung, was bei der mit sauren Sulfaten geschmolzenen nicht stattfindet. (H. R.)

Diese Körper geben, bei 100° getrocknet, 6,05—9,45 p.C. Wasser. (H. R.)

Ein Hydrat $Nb_2O_5 + aq$ muss 6,29 und $2Nb_2O_5 + 3aq$, muss 8,15 p.C. Wasser geben.

H. Rose: Pogg. Ann. 112, 468, 549; 113, 105.

Marignac: A. a. O.

Niobsaure Salze.

Niobsaures Kali. Frisch gefällte Niobsäure löst sich in Kalilauge auf; geglühte verhält sich ebenso gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd und die Masse ist in Wasser vollständig löslich. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung von kohlen-saurem Kali.

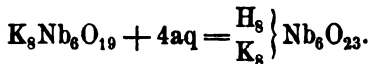
H. Rose glückte es nicht, niobsaures Kali krystallisirt und rein zu erhalten. Marignac aber stellte ein solches (durch Glühen mit Kalicarbonat und Auflösen) durch Verdunsten im Vacuo dar. Es bildet grosse durchsichtige eingliedrige oder zwei- und eingliedrige Krystalle, welche verwittern.



			Gef.
$3Nb_2O_5$	804	54,77	53,88
$4K_2O$	376	25,61	25,32
$16aq$	288	19,62	19,20
	1468	100,00	98,40

Bei 100° verliert es 14,5—14,7 p.C. Wasser, d. h. 12 Mol.; der Rest ist mithin

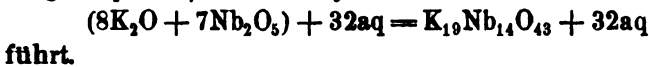
*) H. Rose's Niobsäure, welche wohl immer mehr oder weniger Tantalsäure enthielt, gab ein V.-G. = 5,90—6,72.



Es ist dann noch vollständig löslich.

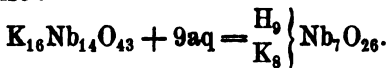
Beim Glühen wird es vorübergehend gelb, schmilzt nicht, löst sich dann aber nur theilweise auf.

Durch Umkrystallisiren verwandelt es sich in zweigliedrige Krystalle, deren Analyse auf



			Gef.
7Nb ₂ O ₅	1876	58,55	58,35
8K ₂ O	752	23,47	23,47
32aq	576	17,98	17,35
	3204	100,00	99,17

23aq = 12,93 p.C. (gef. 12,6—12,8) gehen bei 100° fort; der Rest ist also:



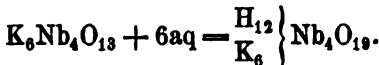
Es lässt sich umkrystallisiren.

Fügt man der Auflösung dieser Salze Kalilösung hinzu, so schießt ein basisches Salz in zweigliedrigen schnell verwitternden Krystallen an,

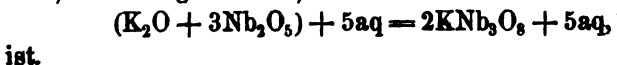


			Gef.
2Nb ₂ O ₅	536	50,95	51,06
3K ₂ O	282	26,80	26,22
13aq	234	22,25	
	1052	100,00	

Es verliert bei 110° 7 aq = 11,98 pr.C. (gef. 11,58) und ist dann



Vermischt man die heissen Lösungen von Kaliumfluoxyniobat und Bicarbonat, so schlägt sich ein Salz nieder, welches, bei 100° getrocknet,



3Nb ₂ O ₅	804	81,38	80,61
K ₂ O	94	9,51	9,88
5aq	90	9,11	8,95
	988	100,00	99,44

Niobsaures Natron. H. Rose stellte durch Schmelzen der Säure mit Natriumhydroxyd das Natronsalz dar. Die Schmelze ist trübe, weil jenes im Natronüberschuss unlöslich ist. Deshalb zieht Wasser zuerst letzteren aus, worauf sich das niobsaure Natron auflöst. H. Rose erklärt es für das am besten krystallisirende unter allen tantal- und niobsauren Salzen. Seine Analysen geben



			Gef. im Mittel
Nb ₂ O ₅	268	61,20	60,82
Na ₂ O	62	14,16	15,86
6aq	108	24,64	
	438	100,00	

Es löst sich in nahe 200 Th. Wasser von 14° und in 75—100 Th. kochenden Wassers auf. Durch Natronlauge wird es aus seinen Auflösungen gefällt.

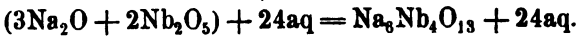
Die aus Nioboxchlorid abgeschiedene Säure gab das Salz mit einem grösseren Wassergehalt,



			Gef.
Nb ₂ O ₅	268	54,47	54,05
Na ₂ O	62	12,60	14,40
9aq	162	32,93	
	492	100,00	

Beim Glühen verwandelt sich das niobsaure Natron, indem es einen Theil Wasser zurtückhält, in ein saures Salz und HNaO, welches leicht CO₂ anzieht.

Einmal erhielt H. Rose bei der Darstellung der vorhergehenden ein basisches Salz, wahrscheinlich

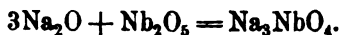


			Gef.
2Nb ₂ O ₅	536	46,45	46,88
3Na ₂ O	186	16,12	16,02
24aq	432	37,43	
	1154	100,00	

Bei gelindem Glühen verlor es 34,87 p.C. Wasser oder nahe 22 Mol.; bei nachherigem Schmelzen geht der Rest fort.

100 Th. Niobsäure treiben nach H. Rose in der Glühhitze 50,1 Th. Kohlensäure aus kohlen-saurem Natron aus (Mittel von 7 Versuchen). Da die Sauerstoffmengen beider

= 29,85 : 36,4 = 5 : 6 sind, so ist $Nb_2O_5 = 3CO_2$, und es bildet sich folglich



Schmilzt man Niobsäure mit kohlen-saurem Natron in nicht zu starker Hitze, so bilden sich saurere, in Wasser lösliche Salze, die als krystallinische Massen beim Verdampfen der Lösungen sich absondern. Sie scheinen zum Theil Gemenge zu sein, jedoch ist offenbar die Verbindung,



am häufigsten erhalten worden.

		Gef. im Mittel	
5Nb ₂ O ₅	1340	58,06	58,86
4Na ₂ O	248	10,75	11,00
40aq	720	31,19	31,59
	2308	100,00	101,45

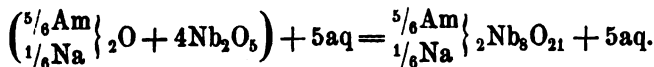
Dieses Salz verlor bei 100° 25,7—26,4 Wasser; dann beim Glühen noch 5,86 desselben. Jener Verlust entspricht 33aq; der Rest würde mithin $Na_3Nb_{10}O_{29} + 7aq$ sein.

Kohlensäure fällt aus der Lösung von $NaNbO_3$ nach längerer Zeit sämtliche Säure in Form eines gelatinösen vierfach sauren Salzes,



		Gef. (H. R.)	
4Nb ₂ O ₅	1072	87,58	86,57
Na ₂ O	62	5,07	5,13
5aq	90	7,35	
	1224	100,00	

Niobsaures Ammoniak. In der Lösung des Natronsalzes bilden Ammoniaksalze nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag. H. Rose's Analyse zeigt, dass derselbe eine Mischung der vierfach sauren Niobate von Am und Na ist.



		Gef. (H. R.)	
4Nb ₂ O ₅	1072	87,44	87,61
$\frac{5}{6}Am_2O$	43,33	3,54	3,66
$\frac{1}{6}Na_2O$	20,33	0,84	0,92
5aq	90	8,18	7,36
	1226,66	100,00	99,55

Niobsaures Silber. Aus dem normalen Natronsalz, NaNbO_3 , fallen Silbersalze einen gelblichweissen Körper, der beim Trocknen braun und bei 100° schwarz wird. Es ist



				Gef. (H. R.)	
4Nb	376	Nb ₂ O ₅	52,65		50,45
4Ag	432	Ag ₂ O	45,58		47,31
12O	192				
aq	18		1,77		1,98
	1018		100,00		99,74

Niobsaure Magnesia. Die Fällung in Magnesiumsalzen, bei 100° getrocknet, ist:



				Gef. (H. R.)	
Nb ₂ O ₅	268		70,53		72,19
MgO	40		10,52		11,12
4aq	72		18,95		17,05
	380		100,00		100,36

3aq würden 14,92 p.C. voraussetzen.

Niobsaures Kupfer. Ein hellgrüner Niederschlag.



				Gef. (H. R.)	
Nb ₂ O ₅	268		69,90		69,62
CuO	79,4		20,71		21,53
2aq	36		9,39		9,39
	383,4		100,00		100,54

Niobsaures Quecksilberoxydul. Hellgelber Niederschlag, welcher grünlich und bei 100° roth wird. Es ist im letzten Fall



				Gef. (H. R.)	
Nb ₂ O ₅	268		36,31		33,21
HgO	416		56,37		59,78
3aq	54		7,32		
	738		100,00		

und scheint durch das Auswaschen etwas basisch geworden zu sein (enthält Nb : Hg = 13 : 15).

Quecksilberchlorid bildet mit niobsaurem Natron eine Gallerte, was tantalsaures Natron nicht thut. (H. R.)

Niobsaures Eisenoxyd. Eisenchlorid erzeugt erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag, welcher



zu sein scheint.

				Gef. (H. R.)
3Nb ₂ O ₅	804	63,40	62,33	
2FeO ₃	320	25,24	26,48	
8aq	144	11,36	11,12	
	1268	100,00	99,93	

H. Rose: Pogg. Ann. 113, 105, 292.

Ueberblickt man die untersuchten Niobate, so sind es folgende Sättigungsstufen:

Einfache (normale).

NaNbO ₃	MgNb ₂ O ₆
AgNbO ₃	CuNb ₂ O ₆
	HgNb ₂ O ₆
	FeNb ₂ O ₆
	MnNb ₂ O ₆ *).

Basische Salze.

Siebenachtel	Zweidrittel	Dreiviertel
K ₁₆ Nb ₄ O ₄₃	Na ₆ Nb ₄ O ₁₃	K ₈ Nb ₆ O ₁₉ .

Saure Salze.

^{5/4} fach	3fach	1fach
Na ₈ Nb ₁₀ O ₂₉	KNb ₃ O ₈	Na ₂ Nb ₈ O ₂₁ .

Niedere Oxyde des Niobs.

Eine Arbeit von Marc Delafontaine bezieht sich auf diese Verbindungen.

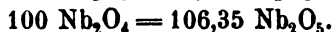
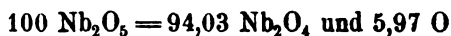
H. Rose hatte gefunden, dass die Niobsäure in Wasserstoffgas grau wird und höchstens 1,5 p.C. verliert. Delafontaine fand, dass sie sich in der Weissglühhitze schwärzt, und 5,96 p.C. verliert, während Tantal'säure unter gleichen Umständen sich nicht verändert. 100 Th. dieses schwarzen Oxyds verwandeln sich beim Erhitzen an der Luft in 105,7 bis 106,38 Niobsäure, wonach der Körper *Niobioxyd*



ist.

Nb	94	74,6
2O	32	25,4
	126	100,0

*) In den natürlichen Niobaten.



Es ist ein blauschwarzes Pulver, unangreifbar durch Säuren und Alkalien.

Setzt man zur Auflösung eines niobsauren Alkalis Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure und dann Zink, so nimmt die sich abscheidende Niobsäure schnell eine schön *blaue* Farbe an, welche allmählich blässer und dann *braun* wird; auch die Flüssigkeit ist dann braun, und giebt mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, der bald weiss wird. Marignac fand, dass das braune Oxyd, in Lösung durch übermangansaures Kali geprüft, Nb_3O_5 sein muss. Es ist wohl als $2\text{NbO}_2 + \text{NbO}$ anzusehen.

Vor dem Löthrohre giebt die Niobsäure, durch Zersetzung des Chlorids erhalten, mit Phosphorsalz ein Glas, welches in der äusseren Flamme farblos, in der inneren violet oder blau (bei grösseren Mengen) ist; die durch Schmelzen mit sauren Sulfaten abgeschiedene giebt aber unter denselben Umständen ein braunes Glas.

Die Natur dieser blauen Oxyde ist zur Zeit unbekannt.

Wie im Früheren bemerkt ist, hatte H. Rose Nioboxyfluorid durch Natrium reducirt. Deville und Delafontaine haben unter Anwendung der Kalium- oder Natriumverbindung dasselbe Product erhalten, ein schwarzes Pulver, welches der letztere für ein niederes Oxyd, NbO oder Nb_2O_2 , hält, bestehend aus

Nb	94	85,45
O	16	14,55
	110	100,00

$100 = 121,8 \text{ Nb}_2\text{O}_5$. In der That nahm H. Rose's Präparat 20,6—22,1 Sauerstoff auf, und Delafontaine erhielt bis 19,3 p.C.

Man kann diesen Körper (Niobyl) analog dem Uranyl als das Radical des Oxychlorids und Oxyfluorids ansehen. Wahrscheinlich sind die glänzenden Krystalle, welche nach

Deville bei der Einwirkung von Magnesium auf Niobchloriddampf entstehen (s. das Chlorid) dieselbe Verbindung.

H. Rose: Pogg. Ann. 104, 310.

Delafontaine: Arch. d. sc. 1866 Octobre.

Schwefelniob.

H. Rose stellte zahlreiche Versuche an, um diese Verbindung durch Erhitzen von Niobsäure in Schwefelkohlenstoffdämpfen zu erhalten. Die Einwirkung, bei welcher Schwefel frei wird, erfolgt leichter als bei der Tantal'säure, und das Product ist ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft wieder in Niobsäure übergeht. In 7 Versuchen gaben 100 Th. Niobsäure 108,3—110,9, im Mittel 109,8 des Körpers.

Wäre derselbe ein reines Schwefelniob, wofür ihn H. Rose hielt, so würde es

Nb_3S_5			
3Nb	282	63,8	
5S	160	36,2	
	442	100,0	

sein.



Allein die Bildungsweise des Körpers macht es sehr wahrscheinlich, dass es ein Oxysulfuret sei, vielleicht



Nb	94	66,20	7Nb	658	64,13
O	16	11,26	7O	112	10,91
S	32	22,54	8S	256	24,96
	142	100,00		1026	100,00

Beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff verliert die Substanz etwa $\frac{1}{3}$ ihres Schwefels.

Stickstoffniob.

H. Rose erhielt aus 100 Th. Niobsäure durch Erhitzen in Ammoniak 94,8 eines schwarzen Pulvers, während 14,31 Sauerstoff in der Form von Wasser fortgingen. Ist die Verbindung wasserstofffrei, so besteht sie demnach aus:



	At.			
Niob . . .	74,0	5	5Nb	470 75,56
Sauerstoff .	16,4	6	6O	96 15,44
Stickstoff .	9,6	4	4N	56 9,00
	<u>100,0</u>			<u>622 100,00</u>

Die Niobsäure hatte $\frac{14,31}{29,85}$ oder fast die Hälfte ihres Sauerstoffs verloren. Vielleicht ergeben wiederholte Versuche die Existenz von $\text{NbO} = \text{Nb}_2\text{O}_2$ in der Stickstoffverbindung.

Erhitzt man Niobchlorid in Ammoniak, so entsteht eine gelbe Verbindung, welche bei weiterem Erhitzen Chlorammonium entwickelt und schwarz wird. Das Product wird selbst von Königswasser nicht angegriffen.

Auch durch Glühen von Niobsäure in Cyan entsteht ein schwarzer Körper, der Stickstoff und Kohlenstoff enthält.

H. Rose: Pogg. Ann. 111, 426.

Fasst man die Hauptunterscheidungsmerkmale des Tantal und Niob zusammen, so bestehen sie in Folgenden:

	Ta	Nb
Atomgewicht:	182	94
Chloride:	Blos TaCl_5 , gelb, schmelzbar, flüchtig.	a) NbCl_5 gelb, schmelzbar, flüchtig. b) NbOCl_3 weiss, unschmelzbar, flüchtig.
Fluoride:	K_2TaFl_7 , sehr schwer löslich.	K_2NbFl_7 , leichtlöslich, durch Wasser zersetzbar in K_2NbOFl_5 , leicht löslich.
Säure:	$\text{Ta}_2\text{O}_5 = 18,02$ p.C. Sauerstoff. V. G. = 7,6—8,0. In H nicht reducirt. Mit Säuren und Zink keine Farbe. V. d. L. desgl. Im Kohlentiegel schwarzes TaO_3 .	$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 29,85$ p.C. Sauerstoff V. G. 4,4—4,5 Mar. 4,6—5,9 H. R. Zu braunem NbO_2 reducirt. Blaue und braune Farbe. Desgl. A. d. Oxyfluorid u. Natrium schwarzes NbO .

IX.

Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor.

Von

A. Commaille.

(Compt. rend. t. 68, p. 263.)

1) Einwirkung von Ammoniak von 0,930 spec. Gew. (18 NH₃ auf 100 H₂O) auf gewöhnlichen Phosphor.

Runde Stücke von Phosphor änderten ihre Form nicht, dieselben wurden jedoch bis zur Mitte schwarz. Das bei der Einwirkung frei gewordene Gas bestand aus 10 p.C. Wasserstoff und 90 p.C. Phosphorwasserstoff.

2 Grm. Phosphor gaben bei gewöhnlichem Zimmerlicht und bei + 17° C. nach 14 Tagen 7 C.C. Gas. Der Phosphor bedeckte sich mit einer braunen Schicht. In der ammoniakalischen Lösung konnte durch Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul keine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs nachgewiesen werden.

Die weisslichen Krusten, welche den gewöhnlichen Phosphor bedecken, wurden schmutziggelb. In 12 Tagen hatten sich 12 C.C. Gas entwickelt, welches 50 p.C. Wasserstoff und 50 p.C. Phosphorwasserstoff enthielt. Das schmutziggelbe Pulver schwärzte sich nicht in Berührung mit Ammoniak.

2) Einwirkung von Ammoniak von 0,971 spec. Gew. (7 NH₃ auf 100 H₂O) auf gewöhnlichen Phosphor.

Die Körper blieben 18 Monate bei gewöhnlichem Licht vor einem Fenster mit einander in Berührung. Das entwickelte Gas betrug ungefähr 10 C.C. auf 1 Grm. des in kleine runde Stücke geschnittenen Phosphors und enthielt 59,05 Phosphorwasserstoff und 40,95 Wasserstoff.

Der Phosphor war zerreiblich, blättrig und mattgelb geworden und hatte sich mit einem broncegrünen zarten Häutchen bedeckt.

Beim Zerreiben wurde er grünlichgelb; beim Befeuchten mit Schwefelkohlenstoff grünlichbraun, und in Berührung mit concentrirtem Ammoniak schwarz. In luftfreiem Wasser von 95° C. schmilzt er weder, noch ändert er seine Farbe. Er

wird im directen Sonnenlicht nicht orange gelb, wie P_2H . Beim Erhitzen an der Luft wird er roth und entzündet sich dann unter glänzendem Funkensprüthen, wodurch er sich vom gelben Stickstoff-Phosphor unterscheidet. Er raucht an der Luft, entzündet sich nicht durch Reiben, und kann trocken in einem Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben werden. Er phosphorescirt nicht. Er riecht nur schwach nach Phosphor, aber nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäss nimmt er einen dem Schwefelammonium verwandten Geruch an. Er ist vollständig unlöslich in Wasser und Alkohol, was ihn von der Verbindung PO_5P_2O unterscheidet, und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser entwickelt er kein Gas, aber es entweichen wenig weisse Dämpfe. Das abdestillirte Wasser ist schwach alkalisch, während das zurückbleibende schwach sauer reagirt. Kalte Schwefelsäure greift ihn nicht an, kochende löst ihn unter Bildung von Schwefel und dreifach Schwefelphosphor.

Gewöhnliche Salpetersäure greift ihn in der Kälte lebhaft an, jedoch ohne Entzündung zu bewirken.

Mit schwefelsaurem Kupfer bildet er schwarzes Schwefelkupfer, jedoch ohne Abscheidung von Metall, wie dies bei gewöhnlichem Phosphor und bei P_2H bekannt ist. Beim Zerreiben mit chloresaurem Kali findet auch bei sehr kleinen Mengen eine Detonation statt.

Mit concentrirter Kalilauge entwickelt er ein Gas; die Entwicklung hört in der Kälte jedoch bald auf, und kann durch Erhitzen wieder eingeleitet werden. Das Gas besteht aus Wasserstoff mit wenig Phosphordampf gemischt, denn beim Einleiten desselben in schwefelsaures Kupfer bildet sich ein schwarzer Niederschlag, ohne beträchtliche Verminderung des Gasvolumens.

Beim Erhitzen mit Aetzbaryt entwickelt er kein Ammoniak. Zur Analyse wurde die Verbindung in einer Röhre mit einer langen Schicht von fein zertheiltem Silber bedeckt. Darauf wurde die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und die Röhre erhitzt. Es bildet sich schwarzes Phosphorsilber

und ein Gas, welches über Quecksilber in einer Kalilauge enthaltenden Glocke aufgefangen wurde.

Die gefundenen Zahlen passen auf die Zusammensetzung eines Phosphorwasserstoffs von der Formel P_3H .

X.

Ueber eine neue Bildungsweise des Acetylnylbenzols
und über die Homologen des Acetylns.

Von

Friedel.

(Compt. rend. t. 67, p. 1192.)

Das gemischte Aceton Methylbenzoyl giebt nach früheren Versuchen des Vf. beim Behandeln mit Phosphorsuperchlorid zwei Chlorderivate, welche ein resp. zwei Atome Chlor enthalten und von denen die erste durch Behandeln mit alkoholischem Kali in die zweite übergeführt werden kann. Da die Chlorverbindung des gewöhnlichen Acetons bei $120^{\circ}C$. mit alkoholischem Kali behandelt, Allylen liefert, so lag die Vermuthung nahe, dass die gechlorten Abkömmlinge des Methylbenzoyls unter denselben Umständen Acetylnylbenzol erzeugen würden, eine Reaction, die aus den folgenden Formeln verständlich ist.



Methylbenzoyl



Methylchlorobenzol



gechlortes Styrol



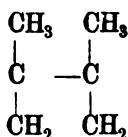
Acetylnylbenzol

Wenn man das Gemenge der beiden Chlorverbindungen mehrere Stunden bei $120^{\circ}C$. mit alkoholischem Kali in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt, und dann das gebildete Product mit Wasser mischt, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, welche leichter als Wasser ist und einen aromatischen Geruch besitzt. Dieselbe giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür den charakteristischen hellgelben, und mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber einen

weissen Niederschlag. Diese Thatsachen beweisen, dass der gebildete Kohlenwasserstoff wirklich Acetylnbenzol ist.

Dieselben Versuche wurden mit einem gemischten Aceton der Fettsäurereihe, dem Methyl-Butyryl, angestellt. Dasselbe wird von Phosphorsuperchlorid heftig angegriffen und liefert ein Gemenge von Chlorverbindungen, welche nicht erst durch Destillation gereinigt, sondern einige Mal mit Wasser gewaschen und dann mit alkoholischer Kalilösung bei 140° C. behandelt wurden. Beim Vermischen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein leichtes lauchartig riechendes Oel ab, von dem einige Tropfen genügen, um mit ammoniakalischer Kupferlösung einen beträchtlichen hellgelben Niederschlag zu bilden. Bei der Destillation begann das Oel unter 50° C. zu sieden, und wurde bei dieser Temperatur ein Product aufgefangen, das mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung gelbe und weisse Niederschläge bildet, welche denen des Allylens vollkommen ähnlich sind. Die Kupferverbindung liefert mit Salzsäure einen Kohlenwasserstoff, der sich von neuem mit ammoniakalischem Kupferchlorür verbindet. Auf Platinblech erhitzt, bräunt sich die Verbindung zuerst und zersetzt sich dann rasch, aber ohne Detonation, unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Die geringe Menge der erhaltenen Substanz erlaubte kein eingehendes Studium, welches ohne Zweifel grosses Interesse bieten wird, da der erhaltene Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung des Valerylens von Reboul besitzt, von dem er sich jedoch durch die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, unterscheidet. Diese letztere Eigenschaft scheint nur die Gruppe C_2H zu besitzen, welche man im Allylen, Acetylnbenzol und in dem neuen Kohlenwasserstoff, den man Propylallylen nennen kann, annehmen muss. Ueberhaupt sind die Kohlenwasserstoffe, welche diese Gruppe verbunden mit einem Radical C_nH_{2n+1} enthalten, in anderer Weise mit dem Acetylen homolog, als die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} , welche kein C_2H enthalten. Wenn man z. B. 2 Molekülen des gechlorten Propylens das Chlor durch Natrium entzieht, so wird man ohne Zweifel einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_{10} erhalten, der folgende Constitution besitzt:



Derselbe wird wie das Acetylen vieratomig sein, z. B. sich mit 4 At. Brom verbinden, aber er wird von den wahren Homologen dieses Gases verschieden sein und sich wahrscheinlich nicht mit Kupfer und Silber vereinigen. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die durch Phosphorsuperchlorid aus dem Propylaceton erhaltenen Chlorverbindungen wird man einen Kohlenwasserstoff, C_5H_8 , erhalten, der die Gruppe C_2H nicht einschliesst und einer Reihe von Homologen des Acetylens angehört, die mit der Reihe der wirklichen parallel läuft. Zu der ersteren gehören wahrscheinlich das Valerylen, das Crotonylen und alle anderen Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, z. B. die beiden von Truchot erhaltenen, welchen die Fähigkeit fehlt, Metallverbindungen einzugehen.

XI.

Ueber die Chloride des Acetylens und die Synthese des Julin'schen Chlorkohlenstoffs.

Von

Berthelot und Jungfleisch.

(Compt. rend. t. 69, p. 542.)

Chlor wirkt bekanntlich mit grosser Heftigkeit auf Acetylen ein, so dass sich letzteres sofort entzündet, und nur unter ganz besonderen Umständen konnte bis jetzt das flüssige Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, daraus erhalten werden. Die Vf. suchten ausser diesem auch noch das zweite theoretisch mögliche Chlorid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, darzustellen, in der Hoffnung daraus vielleicht ein zweifach gechlortes Acetylen zu erhalten, welches zu dem Julin'schen Chlorkohlenstoffe in dem gleichen Verhältnisse stehen würde, wie das Acetylen zum Benzol.

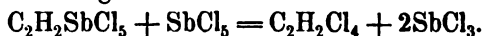
Sie liessen zu diesem Zwecke Acetylen auf fünffach Chlorantimon einwirken, welches das erstere unter starker

Erwärmung absorbiert. Man muss die Erhitzung von aussen etwas mässigen, ohne jedoch zu stark abzukühlen, weil sonst die ganze Masse erstarren würde. Wenn das Antimonchlorid beinahe gesättigt ist, lässt man erkalten. Es scheiden sich dann prächtige, grosse krystallinische Blätter ab, welche aus einer Verbindung von Fünffach-Chlorantimon mit Acetylen nach der Formel $C_2H_2SbCl_5$ bestehen und welche man durch Abtropfenlassen und durch Verjagung des überschüssigen Antimonchlorids im Kohlensäurestrom rein erhält.

Die genannte Verbindung ist sehr unbeständig und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt. Erhitzt man sie für sich, so beginnt eine heftige Reaction, welche sich auch ohne weitere Wärmezufuhr fortsetzt und es tritt Zersetzung ein im Sinne folgender Gleichung:



Erwärmt man dagegen eine Auflösung der mehrerwähnten Verbindung in überschüssigem Antimonchlorid, so entsteht unter noch heftigerer Reaction das Acetylenchlorid, $C_2H_2Cl_4$, nach der Gleichung:



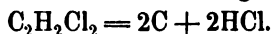
Bei diesen beiden Zersetzungen entstehen stets auch noch merkliche Mengen von Salzsäure und theerartigen Producten, und zwar in um so grösserer Quantität, je länger man die ursprüngliche Verbindung stehen lässt, ehe man sie obigen Spaltungen unterwirft.

Acetylendichlorid, $C_2H_2Cl_2$.

Zur Darstellung des Acetylendichlorids wendet man zunächst nur kleine Mengen der Antimonverbindung an und setzt den Rückständen der ersten Operationen erst nach und nach wachsende Mengen derselben zu. Man destillirt dann ab, indem man für gute Abkühlung des Destillats Sorge trägt und wäscht letzteres mit kaltem Wasser. Den Rückstand in der Retorte behandelt man mit verdünnter Salzsäure, um das Antimonchlorür zu lösen, wobei sich Acetylendichlorid als Oel abscheidet. Statt die Antimonverbindung $C_2H_2SbCl_5$ erst vollständig rein darzustellen, was mühsam und schwierig ist, wendet man besser das noch etwas Antimonchlorid enthaltende Rohproduct an und erhält dann ein Gemisch von Ace-

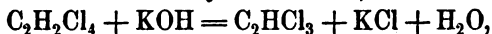
tylendichlorid und Acetylentetrachlorid, welches man mit Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und dann fractionirt destillirt.

Das Acetylendichlorid ist ein klares, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von starkem chloroformartigen Geruche, dessen Dämpfe stüsslich schmecken und Kopfschmerzen verursachen. Es siedet bei 55° und verändert sich an feuchter Luft. In verschlossenen Gefässen wird es von Wasser bei 180° langsam zersetzt unter Bildung von Salzsäure und von Condensationsproducten. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre während 100 Stunden auf ca. 360° , so zersetzt es sich vollständig in blättrige Kohle und Salzsäure, ohne dass dabei noch Nebenproducte in merklicher Menge auftreten:



Acetylentetrachlorid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

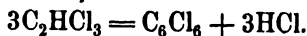
Man erhält diesen Körper auf gleiche Weise wie das Dichlorid, wenn man einen Ueberschuss von Antimonchlorid anwendet, muss dabei aber sehr vorsichtig operiren, wenn man Explosionen vermeiden will. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche bei 147° siedet. Erwärmt man das Acetylentetrachlorid mit Wasser auf 180° , so verändert es sich langsam unter Bildung von Salzsäure; in einer Chloratmosphäre geht es in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6 , über. Bei gemässiger Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht daraus Monochloracetylendichlorid,



als farblose, bei 88° siedende Flüssigkeit, welche durch alkoholische Kalilauge zersetzt wird, ohne dass es den Vff. gelang, das dabei wahrscheinlich entstehende Dichloracetylen zu isoliren.

Die Spaltung des Acetylentetrachlorids in Monochloracetylendichlorid und Salzsäure tritt auch ein, wenn man ersteres im Einschmelzrohre 15 Stunden lang auf 300° erhitzt. Erhitzt man dann während weiterer 100 Stunden auf 360° , so zerfällt auch das Monochloracetylendichlorid ganz glatt und vollständig in Salzsäure und — nicht in das zu erwartende Dichloracetylen, sondern in sein Polymeres, den Julin'-

schen Chlorkohlenstoff, welcher bekanntlich mit dem Perchlorbenzol identisch ist,



Diese Entstehungsweise des Julin'schen Chlorkohlenstoffs aus nascirendem Dichloracetylen ist der Bildung von Benzol aus Acetylen ganz analog und erklärt auch das häufige Auftreten des ersteren bei Zersetzung chlorhaltiger Substanzen durch die Wärme, welches wiederum der Bildung von Benzol beim Erhitzen wasserstoffhaltiger Körper vollständig entspricht.

XII.

Ueber einige Aether des Isopropylalkohols.

Von

R. D. Silva.

(Compt. rend. t. 68, 1476; 69, 416.)

Buttersäure-Isopropyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung brachte Vf. gleiche Moleküle von frisch bereitetem und bei 100° getrocknetem buttersauren Silberoxyd und von Isopropyljodid in einen, an einem Rückflusskühler befestigten Kolben, welcher in kaltes Wasser eingetaucht war. Es trat fast augenblicklich eine Reaction zwischen den beiden Körpern ein, nach deren Beendigung der Kolben noch während zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt wurde. Man erhält so, abgesehen von etwas Propylen, welches bei Beginn der Einwirkung entweicht, ein Gemisch von Aether mit etwas freier Säure, aus welchem ersterer durch Waschen mit kohlen-saurem Kali und Wasser und darauf folgender Destillation rein erhalten wurde.

Der Buttersäure-Isopropyläther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an den der Buttersäure erinnert. Er siedet unter 755 Mm. Druck bei 128° und brennt mit leuchtender Flamme. Seine Dampfdichte berechnet sich zu 4,50 und wurde gleich 4,73 gefunden; sein spec. Gew. ist bei 0° gleich 0,8787 und bei 13° gleich 0,8652. Der Aether

ist optisch inactiv; sein Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie wurde gleich 1,393 gefunden.

Valeriansäure-Isopropyläther.

Dieser Aether, welcher genau ebenso wie der eben beschriebene dargestellt wurde, ist eine farblose, leicht bewegliche, mit hell leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, von angenehmem, aber doch an den der Valeriansäure erinnernden Geruche. Sein spec. Gew. ist bei 0° gleich 0,8702, bei 17° gleich 0,8538; sein Siedepunkt liegt unter 756 Mm. Druck bei 142°. Die Dampfdichte, welche der Theorie nach gleich 4,90 ist, fand Vf. gleich 5,004 und den Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie gleich 1,397.

Bernsteinsäure-Isopropyläther.

Mit wasserfreiem Aether verdünntes und in einer Kältemischung abgekühltes Isopropyljodid wurde nach und nach auf ebenfalls gut gekühltes bernsteinsaures Silberoxyd gegossen und das Gemisch dann während etwa drei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Es resultirte eine gelbliche Masse, welche mit wasserfreiem Aether ausgezogen wurde. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Flüssigkeit wurde filtrirt, über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt. Der so erhaltene Bernsteinsäure-Isopropyläther ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, nur schwer entzündbar und brennt bei höherer Temperatur unter Verbreitung stechender Dämpfe mit russender Flamme. Der Siedepunkt liegt unter 761 Mm. Druck bei 228° und das spec. Gew. wurde bei 0° gleich 1,009 und bei 18¹/₂° gleich 0,997 gefunden. Der Aether ist optisch inactiv und sein Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie ist gleich 1,418.

Benzoësäure-Isopropyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in analoger Weise wie bei dem entsprechenden Bernsteinsäureäther. Die zunächst erhaltene gelbliche Masse wird mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und die restirende Flüssigkeit ein oder zwei Mal im Vacuum rectificirt.

Der so erhaltene Benzoësäure-Isopropyläther ist eine

farblose, angenehm riechende, dickliche Flüssigkeit, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist. Er ist schwer entzündlich, brennt bei höherer Temperatur mit russender Flamme unter Verbreitung stechender Dämpfe und siedet bei 218° unter 762 Mm. Druck. Sein spec. Gew. ist bei 0° gleich 1,054 und bei 25° gleich 1,013; sein Brechungsindex für die Strahlen zwischen roth und orange ist 1,496.

Salpetrigsäure-Isopropyläther.

Dieser Aether, welcher durch Einwirkung von stark abgekühltem Isopropyljodid auf ebenfalls gut gekühltes salpetrigsaures Silberoxyd und darauf folgende Destillation erhalten wird, zersetzt sich in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten und wirkt in feuchtem Zustande auf Chlorcalcium unter Salzsäureentwicklung ein. Um ihn zu reinigen, wäscht man ihn daher am Besten rasch mit Kalkmilch und trocknet ihn dann über geschmolzenem und pulverisirtem salpetersauren Kalk. Er ist eine schwach gelblich gefärbte, brennbare Flüssigkeit, welche nach salpetriger Säure riecht, bei 45° unter 762 Mm. Druck siedet und bei 0° und 25° die spec. Gew. 0,856 und 0,844 hat.

Salpetersäure-Isopropyläther.

Bei Einwirkung von Isopropyljodid auf geschmolzenes und gepulvertes salpetersaures Silberoxyd entsteht eine gelbe Masse, aus welcher man den Aether durch Destillation im Oelbade bei niedriger Temperatur erhält. Mit kohlen-saurem Kali gewaschen und über Chlorcalcium oder salpetersaurem Kalk getrocknet stellt derselbe eine farblose, bewegliche, leicht entzündliche, mit weisser Flamme brennende Flüssigkeit dar, deren Geruch an den der anderen Salpetersäureäther erinnert und deren Dampf beim Ueberhitzen mit Heftigkeit explodirt. Ihr Siedepunkt liegt unter normalem Druck zwischen 101° und 102° und ihre spec. Gew. bei 0° und bei 19° sind gleich 1,054 und 1,036. Der Salpetersäure-Isopropyläther ist optisch unwirksam, sein Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie ist gleich 1,391. Wird derselbe mit überschüssigem Ammoniak mehrere Tage lang auf 100° bis 110° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Isopropylamin und Di-Isopropylamin.

XIII.

Ueber die Constitution des Pseudotoluidins.

Von

W. Körner.

(Compt. rend. t. 69, p. 475.)

Der Vf., welcher früher durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Mononitrobromtoluol, welches aus krystallisirtem Bromtoluol dargestellt worden war, eine dem gewöhnlichen Toluidin isomere, mit dem von Rosenstiehl beschriebenen (dies. Journ. 106, 446) Pseudotoluidin wahrscheinlich identische Base erhalten hatte, unternahm die folgenden Versuche, um festzustellen, in welche der drei bekannten Reihen von isomeren zweifach substituirtten Benzolderivaten das Pseudotoluidin gehöre.

Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Pseudotoluidin, in welcher ein Ueberschuss dieses Salzes suspendirt war, wurde unter guter Abkühlung mit salpetriger Säure behandelt. Das Salz löste sich allmählich auf und verwandelte sich in ein neues salpetersaures Diazotoluol, ohne dass sich Stickstoff dabei entwickelte. Bei Zusatz eines Ueberschusses von abgekühlter verdünnter Schwefelsäure zu der erhaltenen Lösung wird das entsprechende Sulfat gebildet, welches durch absoluten Alkohol und Aether in langen, vollkommen weissen, abgeplatteten Nadeln gefällt wird. Wird diese Verbindung auf dem Wasserbade mit verdünnter Jodwasserstoffsäure behandelt, so entsteht eine neue Modification des einfach jodirten Toluols, welche der Orthoreihe angehört und nach dem Waschen mit Wasser und Kalilauge durch Destillation leicht rein erhalten wird als eine farblose Flüssigkeit, welche mit Salpetersäure ohne Verlust von Jod ein gut krystallisirtes Nitroderivat liefert. Durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird das Orthojodtoluol nur sehr langsam angegriffen und unter gleichzeitiger Bildung von etwas Bijod-Bikressyl in bei $172\frac{1}{2}^{\circ}$ schmelzende Orthojodbenzoësäure verwandelt, welche durch schmelzendes Kali in Oxybenzoësäure übergeführt wird. Letztere correspondirt

bekanntlich mit dem Hydrochinon und der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure und Amidobenzoësäure.

Auf gleiche Weise zeigte der Vf. früher, dass das gewöhnliche Toluidin in die Reihe der Paraderivate gehöre, so dass man folgende Beziehungen hat:

	<i>Ortho-</i>	<i>Para-</i>	<i>Meta-</i>
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array} \right.$	Pseudotoluidin	gewöhnliches Toluidin	Fehlt
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ COOH \end{array} \right.$	Nitrobenzoësäure	Nitrodracylsäure	Fehlt
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \right.$	Amidobenzoësäure	Amidodracylsäure	Anthranilsäure
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \right.$	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure	Salicylsäure
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array} \right.$	Kresol	Kresol des Theers	Fehlt
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$	Flüssiges Nitrotoluol	Festes Nitrotoluol	Fehlt.

Das eben erwähnte Orthokresol entsteht bei Einwirkung von Wasser auf das oben beschriebene schwefelsaure Orthodiazotoluol und ist identisch mit demjenigen, welches Vf. aus Orthobromphenol synthetisch dargestellt hat.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, dass das bei der Einwirkung von Brom auf Toluol entstehende Product ausser Benzylbromid und dem krystallisirbaren Bromtoluol wenigstens noch ein, sehr wahrscheinlich aber sogar noch zwei isomere Bromtoluole enthalte. Behandelt man dieses Gemisch mit Salpetersäure, nachdem man es von Benzylbromid befreit hat, so erhält man ein flüssiges Gemenge von zwei Nitrobromtoluolen, welches bei der Reduction zwei gebromte Basen liefert, während das krystallisirte Bromtoluol unter denselben Umständen nur ein einziges, krystallisirtes Nitroproduct giebt, welches bei der Reduction in eine einzige gebromte Base übergeht, die krystallisirbar ist und bei 27° schmilzt.

XIV.

Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter
Cyanmetalle mit Ammoniak.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,

Docent für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
April 1869.)

In Consequenz des Verhaltens der Verbindungen anderer Metalle, welche, wenn die einfachen Cyanverbindungen derselben Neigung haben, mit Ammoniak Verbindungen einzugehen, im Allgemeinen auch als Ferro- und Ferridcyanide ähnliche Ammoniakverbindungen zu liefern vermögen, wie solches durch die bezüglichen Untersuchungen von Monthiers, Bunsen, Reynoso, sowie auch durch meine Arbeiten *) ausser allen Zweifel gestellt ist, lag der Schluss nahe, dass bei der Fähigkeit des Cyansilbers, mit Ammoniak eine Verbindung einzugehen **), auch das Ferro- und Ferridcyansilber ähnliche Verbindungen zu liefern vermöchten, und es schien mir, zumal bei der Existenz widersprechender Angaben über das Verhalten des Ferridcyansilbers gegen Ammoniak, von Interesse, zunächst dieses einer genaueren Untersuchung in dieser Richtung zu unterwerfen.

Wie bekannt bringt Ferridcyanalkalium in Auflösungen von Silbersalzen, sofern dieselben neutral oder schwach sauer reagiren, einen voluminösen dunkel orange-gelben Niederschlag hervor, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel, $Cy_{12}Fe_2Ag_6$, ausdrücken lässt. Das Verhalten dieses Körpers gegen Ammoniak wurde von Kühn und von Wittstein untersucht, ohne dass indess, abgesehen davon, dass die Angaben dieser beiden Autoren von einander abweichen, eine Analyse der durch Einwirkung von Ammoniak entstandenen Producte verläge. Ueber das Verhalten des Ferrid-

*) Dies. Journ. 104, 85.

**) Vergl. d. f. Liebig und Redtenbacher, Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, 120.

cyansilbers gegen Ammoniak giebt Kühn in seiner Abhandlung: „Ueber das gegenseitige Verhalten der beiden Blutlaugensalze und des Nitrates, sowie der einfachen Verbrennungsproducte des Silbers“ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, 84), wiederholt an, dass der Niederschlag von Ferridcyansilber sich in Ammoniak nicht löse und erwähnt überdies, dass eine ammoniakalische Silbernitratlösung durch Ferridcyankalium sofort gefällt werde; wogegen Wittstein, der das Verhalten der meisten Ferro- und Ferridcyanide gegen Ammoniak untersucht hat, bemerkt, dass sich der in einer Silbersalzlösung durch Ferridcyankalium hervorgebrachte Niederschlag leicht und schnell in Ammoniak zu einer gelben Flüssigkeit zu lösen vermag. Die Resultate meiner bezüglichen Versuche sind folgende.

Bringt man zu feuchtem Ferridcyansilber, wie es durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Ferridcyankalium erhalten werden kann, allmählich und in kleineren Portionen, Ammoniak, so ändert es seine ursprünglich dunkel orange gelbe Färbung in eine schmutzig carminrothe um und wird gleichzeitig deutlich krystallinisch. Der so veränderte Körper löst sich bei weiterem Zusatze von Ammoniak in einem genügend grossen Ueberschusse desselben, endlich zu einer gesättigt gelben Flüssigkeit auf.

Ein gleich schmutzig carminroth gefärbter Niederschlag entsteht auch, wenn man eine mit soviel Ammoniak versetzte Silbersalzlösung, als nöthig, um eben eine klare Flüssigkeit zu bekommen, mit Ferridcyankalium fällt. Auch dieser Niederschlag löst sich im Ueberschusse von Ammoniak zu einer klaren, gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die übrigens sich auch direct erhalten lässt, wenn man zu einer mit einem grossen Ammoniaküberschusse versetzten Silbersalzlösung eine Lösung von Ferridcyankalium zusetzt, welches in solchen stark ammoniakalischen Silbersalzlösungen sofort keinen Niederschlag hervorbringt.

Wird eine solche in der einen oder der anderen Weise erhaltene ammoniakalische Lösung von Ferridcyansilber längere Zeit sich selbst überlassen, so beginnt dieselbe bald sich milchig zu trüben, und setzt endlich, namentlich rasch unter

Einwirkung des Lichtes, einen fein pulverigen weissen Niederschlag ab, der sich als eine, vorläufig noch nicht genauer untersuchte Ferrocyan Silber-Ammoniak-Verbindung erwies. Gleichzeitig ist eine deutliche Gasentwicklung bemerkbar, die, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, durch entweichendes Stickgas bedingt ist.

Wie durch Einwirkung des Lichtes, so wird die Abscheidung dieses Körpers unter Entwicklung von Stickgas, wesentlich auch durch Einwirkung einer Temperaturerhöhung beschleunigt, und es kann bei Gegenwart einer genügenden Ammoniakmenge die Reaction beim Erwärmen endlich so stürmisch werden, dass durch das massenhaft entweichende Stickgas ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Diese von Stickgasentwicklung begleitete Umwandlung des Ferridcyan Silbers in eine Ferrocyanverbindung dürfte wohl analog der Veränderung sein, wie sie nach Angabe Monthier's *) das Ferridcyan kalium durch Einwirkung von Ammoniak erleidet, welches hierbei ebenfalls Ferrocyan kalium und Ferrocyan ammonium neben freiem Stickgas liefert. Neben der so erklärlichen Bildung einer Ferrocyan Silber-Verbindung findet indess, zumal wenn man durch Stehenlassen der Flüssigkeit in einem offenen Gefässe, oder noch besser durch Einstellen derselben unter einen Recipienten über Schwefelsäure, eine raschere Verdunstung des Ammoniaküberschusses ermöglicht, die Abscheidung kleiner Kryställchen **) statt, die in dem Maasse, als die Flüssigkeit ammo-

*) Dies. Journ. 61, 118.

*) Der Umstand, dass die Kryställchen sich nur an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden, und wenn irgend grösser geworden, rasch zu Boden sinken, wo sie dann keine weitere Volumveränderung erleiden, steht der Bildung irgend grösserer solcher Kryställchen hindernd im Wege und es ist mir nur mit Zuhilfenahme besonderer Kunstgriffe, die den Zweck hatten, ein oder das andere Kryställchen möglichst lange an der Oberfläche der Flüssigkeit zu erhalten, ohne doch ihrer freien Ausbildung Eintrag zu thun, gelungen, einige Exemplare zu erhalten, die einer, wenn auch mühseligen krystallographischen Bestimmung und Messung zugänglich waren. Herr Oberbergrath Ritter v. Zepharovich hat die Resultate seiner an diesen Krystallen ausgeführten Messungen

niakärmer wird, die Oberfläche derselben bedecken und erst, indem sie allmählich an Volumen zunehmen, zu Boden sinken, während die Oberfläche der Flüssigkeit sich von neuem mit solchen Kryställchen bedeckt.

Es lässt sich in dieser Weise, vornehmlich, wenn man die Verflüchtigung des Ammoniaküberschusses durch Einstellen der Flüssigkeit in einen Exsiccator über Schwefelsäure beschleunigt, bei sonst richtiger Wahl der Verhältnisse von Silbersalz zu Ferridcyankalium, der grösste Theil des Silbergehaltes der Flüssigkeit in Form solcher Kryställchen erhalten, während sich hierbei nur wenig jener oben erwähnten Ferrocyanverbindung bildet, die sich übrigens ziemlich leicht durch Abschlämmen von den Kryställchen trennen lässt.

Diese kleinen, im besten Falle etwa die Grösse eines Mohnkornes erreichenden Kryställchen, besitzen nach dem Waschen und völligem Trocknen, welches sie, ohne weitere Veränderung zu erleiden, vertragen, einen ausgezeichneten Glanz und zeigen im reflectirten Lichte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe, während sie im durchfallenden Lichte prächtig granatroth erscheinen. Sie sind ziemlich leicht zerreiblich und liefern ein dunkel orangeroths Pulver. Ihr spec. Gew. habe ich mittelst des Pyknometers durch Wägung unter Wasser bei einer Temperatur von $14,2^{\circ}$ C. zu 2,42 und 2,47 bestimmt.

Diese Krystalle gehören einer Verbindung von Ferridcyan Silber mit Ammoniak an, und sind identisch mit jenem Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Ferridcyan Silber oder durch Fällen einer schwach ammoniakalischen Silbersalzlösung mit Ferridcyankalium erhalten werden kann. Die qualitative Analyse, sowohl der Krystalle, als auch der anderweitig dargestellten Verbindung, erwies die Gegenwart von Cyan und Eisen in der Form eines Ferridcyanides, dann die von Silber, Ammoniak und Wasser. Es waren weder Spuren von Kali, noch von der dem verwendeten Silbersalze angehörigen Säure nachweisbar.

in seiner Abhandlung: „Krystallographische Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Prag“ (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 59) mitgetheilt.

Zur Ermittlung der Quantität der einzelnen Bestandtheile, wurde die lufttrockene, fein gepulverte Substanz, zunächst im Luftstrome bei 60° C. getrocknet, welche Temperatur dieselbe ohne wesentlichen Gewichtsverlust verträgt, und dann die so von hygroskopischer Feuchtigkeit völlig befreite Substanz, durch Schmelzen mit doppelt schwefelsaurem Kali zersetzt. In der Lösung der erhaltenen völlig weissen Schmelze wurde sodann das Silber als Chlormetall gefällt, und nach der Entfernung dieses das Eisen, durch Fällung als Oxydhydrat in geeigneter Weise der Wägung zugeführt.

Die Bestimmung des Ammoniakgehalts wurde, da eine Abscheidung dieses, wegen der hierbei zu befürchtenden oxydirenden Einwirkung des Ferridcyanides und eines hierdurch bedingten Verlustes nicht gerathen erschien, nicht besonders vorgenommen, sondern es wurde der Gesamtstickstoffgehalt der Substanz nach der Varrentrapp-Will'schen Methode ermittelt, während überdies der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf dem Wege der Elementaranalyse bestimmt wurden. Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind folgende:

I. Silber- und Eisenbestimmung.

- 1) 0,67 Grm. Substanz (Krystalle) bei 60° C. im Luftstrome getrocknet, lieferten, wie oben angegeben analysirt, 0,498 Grm. Chlorsilber und 0,1 Grm. Eisenoxyd.
- 2) 0,504 Grm. Substanz (Krystalle), in gleicher Weise analysirt, lieferten 0,3765 Grm. Chlorsilber und 0,075 Grm. Eisenoxyd.
- 3) 0,491 Grm. Substanz (Niederschlag aus der ammoniakalischen Silbersalzlösung mit Ferridcyankalium lieferten ebenso 0,373 Grm. Chlorsilber und 0,07 Grm. Eisenoxyd.

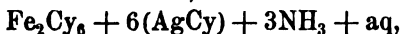
II. Stickstoffbestimmung.

- 1) 0,5805 Grm. Substanz (Krystalle), bei 60° C. getrocknet, lieferten nach dem Glühen des erhaltenen Platindoppelsalzes 0,756 Grm. Platin.
- 2) 0,472 Grm. Substanz (Niederschlag, wie oben) lieferten, in gleicher Weise analysirt, 0,615 Grm. Platin.

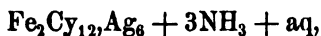
III. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

- 1) 0,44575 Grm. Substanz (Krystalle) lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrahtspirale *) 0,218 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.
- 2) 0,51 Grm. Substanz (Niederschlag), in gleicher Weise verbrannt, lieferten 0,249 Grm. Kohlensäure und 0,046 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die untersuchten Substanzen eine procentische Zusammensetzung, die ziemlich nahe mit jener übereinstimmt, welche eine Formel:



oder



fordert.

	Ber.	Gef.			
		in den Krystallen	in den Krystallen	im Niederschlage	
		1.	2.		
C ₁₂	144	12,72	13,33	—	13,31
N ₁₅	210	18,55	18,42	—	18,43
Ag ₆	648	57,24	55,98	56,00	57,01
Fe ₂	112	9,91	10,44	10,41	9,98
H ₁₀	10	0,88	1,09	—	1,00
O	8	0,70	0,84	—	—
Aeq.	1132	100,00	100,00	—	—

Eine besonders nahe Uebereinstimmung zeigen die für den durch Fällung einer ammoniakalischen Silbersalzlösung mit Ferridcyankalium erhaltenen Körper gefundenen Zahlen, und es dürfte bezüglich dieses Körpers wohl kaum ein Zweifel bestehen, dass ihm die obige Formel zukommt. Allein auch bezüglich der in der oben erörterten Weise in Form von Kry-

*) Ich nehme hierbei Gelegenheit, diese von Herrn Prof. W. Stein in Vorschlag gebrachte Modification der Elementaranalyse organischer stickstoffhaltiger Substanzen als eine höchst empfehlenswerthe zu bezeichnen, und ich bin in der Lage zu Gunsten dieser, das Verfahren bei der Analyse solcher stickstoffhaltiger Körper sehr vereinfachenden Modification, anzuführen, dass auch ich mich durch vergleichende Versuche davon überzeugt habe, dass in der That eine aus chemisch reinem Silberdrath angefertigte Spirale in diesem Sinne eine im Wasserstoffstrome reducirte Kupferspirale völlig zu ersetzen vermag.

stallen erhaltenen Verbindung möchte wohl trotz der weniger präzisen Uebereinstimmung der gefundenen mit den für die Formel berechneten Zahlen, dieselbe Formel als die wahrscheinlichste sich erweisen, und es dürfte die Abweichung der Resultate der Analyse von der theoretischen Zusammensetzung ihre Erklärung vielleicht darin finden, dass eine kleine Menge einer anderen nicht zur Wesenheit der krystallisirten Verbindung gehörigen Substanz sie begleitet und verunreinigt habe. Ich meinestheils bin geneigt anzunehmen, dass die minder genaue Uebereinstimmung der gefundenen gegen die berechneten Zahlen ihren Grund in der Gegenwart von Ferridcyanammonium hat, das die Krystalle begleitete, ohne weiter chemisch gebunden zu sein, und es würde in der That die Zusammensetzung, wie sie sich für ein Gemenge obigen Ferridcyansilberammoniaks mit Ferridcyanammonium in dem Verhältnisse von 24 Aeq. des ersteren auf beiläufig 1 Aeq. des letzteren berechnet, mit der für die Krystalle gefundenen sehr nahe übereinstimmen. So würde ein derartiges Gemenge 12,99 p.C. Kohlenstoff, 56,15 p.C. Silber und 10,10 p.C. Eisen fordern, Zahlen, die in der That mit den durch die Analyse der Krystalle gefundenen recht gute Uebereinstimmung zeigen.

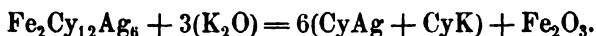
Es erübrigt nun noch einiges über die Eigenschaften und das Verhalten dieses, sowohl in Form von Krystallen als auch als Niederschlag darstellbaren Ferridcyansilberammoniaks zu erwähnen.

In kaltem wie in heissem Wasser ist die Verbindung fast völlig unlöslich, wird jedoch durch heisses Wasser theilweise zersetzt, indem sie einen Theil ihres Ammoniakgehalts abgibt, welcher bei länger fortgesetztem Erhitzen auf die Ferridcyanverbindung reducirend einwirkt.

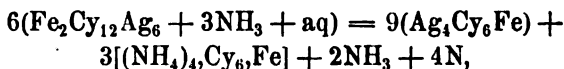
Verdünnte Säuren entziehen der Verbindung den gesamten Ammoniakgehalt und hinterlassen gewöhnliches Ferridcyansilber. Durch concentrirte Säuren wird die Verbindung in derselben Weise zersetzt, wie das bei dem einfachen Ferridcyansilber der Fall ist.

Auflösungen ätzender Alkalien zersetzen die Verbindung schon in der Kälte leicht in Ammoniak und graues Silberoxyd, während eine Lösung eines Ferridcyanalkalis resultirt.

Bei längerer Dauer der Einwirkung, noch leichter beim Erhitzen, tritt eine weitere Zersetzung ein, die darin besteht, dass unter Abscheidung von Eisenoxyd eine Lösung von Cyansilber-Cyanalkali resultirt, ein Process, der offenbar in derselben Weise verläuft, wie jener, der bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ferridcyanmetalle auftritt, nach dem Schema:



Etwas verschieden von der Wirkungsweise fixer Alkalien ist die Einwirkung des Ammoniaks auf die Verbindung, die bei Gegenwart einer genügenden Menge von Ammoniak zunächst zu einer gesättigt gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst wird, aus der sich besonders rasch beim Erhitzen oder unter Einwirkung des Lichts, ganz so wie dies bereits im Vorgehenden angegeben wurde, eine weisse Ferrocyan Silber-Ammoniakverbindung abscheidet, während gleichzeitig Stickgas entweicht.



wobei das überschüssig vorhandene Ammoniak weiter eine Verbindung mit dem gebildeten Silberferrocyanür eingeht. Um diese Zersetzung auftreten zu machen, bedarf es indess nicht einmal der Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, sondern es vermag schon die Gegenwart von Wasser allein, unter Mitwirkung von Licht oder Wärme, eine derartige Umwandlung der Verbindung zu bewirken, und wenn man diese beispielsweise in einem lose verschlossenen Gefässe längere Zeit hindurch unter Wasser der Einwirkung des Lichts aussetzt, so färbt sich, unter fortwährender Gasentwicklung, die anfangs dunkel orangeroth gefärbte Masse allmählich lichter und zeigt endlich eine rein weisse Farbe — sie ist dann völlig in jene Ferrocyanverbindung übergegangen.

Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak erleidet diese indess, und namentlich rascher beim Erhitzen, noch eine weiter gehende Zersetzung, welche der durch Einwirkung fixer Alkalien endlich bedingten gleichkommt und damit endet, dass unter Abscheidung von rothem Eisenoxyd (das hier meist die Innenwandung des Gefässes mit einer fast

durchsichtigen Schichte überzieht, die sich allmählich in zusammenhängenden, Krystallschuppen ähnlichen Fetzen ablöst und in der Flüssigkeit umherschwimmt) sich eine Auflösung von Cyansilber bildet, in der dasselbe wahrscheinlich als $\text{AgCy} + \text{NH}_4\text{Cy}$ gelöst ist — wenigstens giebt die wasserklare Lösung auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber, während gleichzeitig eine schwache Entwicklung von Cyanwasserstoff bemerkbar ist.

Gegen andere Agentien, wie Cyankalium, Schwefelammonium u. dgl. m. verhält sich die Verbindung analog dem einfachen Ferridcyansilber.

Erwähnenswerth ist noch das Verhalten der Verbindung unter Einwirkung von Temperaturerhöhungen. Die lufttrockene Verbindung lässt sich ohne Gewichtsverlust auf 70 bis 75° C. erhitzen. Ueber diese Temperatur hinaus beginnt sie indess sich theilweise zu verändern, und nimmt zunächst unter Verlust von etwas Wasser und von Cyanammonium eine dunklere, ins schmutzig Braune ziehende Farbe an, die bei weiter fortgesetztem Erhitzen in Grün und endlich in Blau übergeht, während ganz erhebliche Mengen von Cyanammonium entweichen. Bei noch weiter fortgesetztem Erhitzen der Masse, welche endlich ein graubraun gefärbtes pyrophorisches Gemenge von Kohleneisen, Kohlsilber und Paracyan hinterlässt, tritt neben Cyangas und Stickgas noch eine braun gefärbte Substanz als flüchtiges Zersetzungsproduct auf, die alle Eigenschaften der Azulmsäure besitzt. Nimmt man das Erhitzen der Verbindung in einer etwas längeren, einerseits zugeschmolzenen Glasröhre vor, so sieht man an den kälteren Stellen der Röhre, in den ersten Momenten des Erhitzens, jene eigenthümlichen, farrenkrautähnliche Formen zeigenden Krystalle des Cyanammoniums auftreten, die jedoch bei weiter fortgesetztem Erhitzen, in Folge der Einwirkung des nun auftretenden Cyangases, ihre anfangs rein weisse Farbe rasch in Gelb und Braun ändern, und endlich zu einer dunkelbraun gefärbten Masse, jener sogenannten Azulmsäure zerfliessen.

XV.

Modification des Pyknometers.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

Jeder der öfter in die Lage gekommen ist, das spec. Gew. fester oder flüssiger Körper mit Hilfe des Pyknometers bestimmen zu müssen, wird mir zustimmen, wenn ich behaupte, dass dergleichen Bestimmungen immer ihr Missliches haben und ich dürfte wohl kaum der Einzige sein, der gerade dieser Methode der Bestimmung spec. Gew. den Vorwurf einer zu dem Grade der erreichbaren Genauigkeit in keinem Verhältnisse stehenden Umständlichkeit macht. Von den gebräuchlichsten Formen des Pyknometers sind jene, welche zur Erreichung einer vollständigen Füllung mit einem längeren oder kürzeren, durchbohrten Glaspfropfen, so wie die, welche mit einer durchbohrten Platte verschliessbar sind, allerdings, namentlich da, wo nur wenig Substanz zur Verfügung steht, oder es sich um flüchtige Substanzen handelt, jenen Formen vorzuziehen, wo die Grösse des Volums durch Auffüllen bis zu einer Marke oder Ablesen an einer Skala bestimmt wird; indess haften denselben immerhin Uebelstände an, die leicht zu irrigen Resultaten führen können. So ist es beispielsweise kaum möglich, zumal bei Anwendung einer etwa leichter flüchtigen Flüssigkeit, in Folge der fortwährend statthabenden Verdunstung des Pyknometerinhalts, ein constantes Gewicht zu bekommen, und wenn schon dieses Moment die Sicherheit der Gewichtsbestimmung illusorisch macht, so ist das um vieles mehr bezüglich des Umstandes der Fall, dass sich bei dem vor der Wägung nöthigen sorgfältigen Reinigen des Pyknometers an der Aussenseite u. s. f. ein Anfassen desselben und also eine durch die Körperwärme bedingte Temperaturerhöhung des Pyknometers und seines Inhalts kaum vermeiden lässt, deren nächste Folge die sein wird, dass ein Theil der durch die Wärmezufuhr ihr Volum vergrössernden Flüssigkeit aus dem Pyknometer austreten

wird, und dieses also nach dem Wiedereintritt der vorigen Temperatur in Folge der nunmehr eintretenden Volumenverminderung der Flüssigkeit von dieser nicht mehr völlig erfüllt werden wird. Deshalb ist es ja auch eine der Hauptregeln für derartige Bestimmungen spezifischer Gewichte, sei es flüssiger Körper, sei es fester, das Pyknometer möglichst wenig anzufassen und also jede Temperaturerhöhung zu vermeiden; eine Regel, die freilich leichter ausgesprochen als eingehalten ist! Die Grösse der durch dergleichen Zufälligkeiten bedingten Fehler, die sich allerdings in bekannter, das Verfahren aber nicht vereinfachender Weise, wenigstens theilweise corrigiren lassen, mag wohl in vielen Fällen, zumal bei irgend sorgfältigerer Ausführung der Bestimmungen, kaum in die Waagschale fallen, aber in Fällen, wo zumal wenig Substanz zur Verfügung steht, oder wo es eine flüchtigere Flüssigkeit ist, um deren Untersuchung es sich handelt, können selbst bei thunlichster Vorsicht solche Zufälligkeiten hinreichen, das Resultat schon in der ersten Decimale zu alteriren, was kaum gleichgültig sein kann; oder sie sind doch geeignet, selbst wenn ihr Einfluss kein so bedeutender sein sollte, bei der Ausführung von derartigen Bestimmungen recht lästig zu werden. Das Streben, möglicher Weise eine grössere Genauigkeit der Resultate derartiger Bestimmungen zu erreichen, ohne das Verfahren zu compliciren und zugleich von derartigen Zufälligkeiten weniger belästigt zu sein, liess mich bereits vor geraumer Zeit eine kleine Abänderung an dem Pyknometer ausführen, die, wenn ich ihr auch keineswegs den Namen einer Verbesserung vindiciren will, sich als recht bequem bewährt hat, und also geeignet sein dürfte, manchem, der, wie ich, oft in die Lage kommt, dergleichen Bestimmungen ausführen zu müssen, von einigem Vortheile zu sein. Ich gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung des Pyknometers, dessen ich mich bediene. Ich verwende ein kleines (die Dimensionen sind ziemlich gleichgültig) cylindrisches Glasgefäss mit ebenem Boden (s. folg. Seite Fig. I.), möglichst leicht, dessen Mündung mit einem gut aufgeschliffenen runden Glasplättchen verschliessbar ist, das ich, um der Verdunstung nicht unnützer Weise mehr Raum zu geben, undurchbohrt wähle.

Zu diesem Gefässe passend, habe ich mir eine, einem Steigbügel nicht unähnliche, kleine Vorrichtung aus vergoldetem Messingblech angebracht, die

Fig. I.

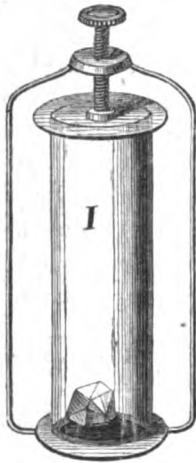
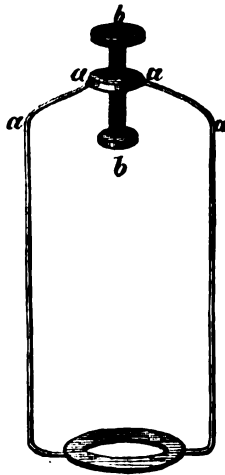


Fig. II.



an ihrem Kopftheile (Fig. II *aaaa*) an einer durch ein aufgelöthetes Messingblättchen verstärkten Stelle eine mit einem nicht zu groben Gewinde versehene Schraube trägt, an deren nach abwärts gerichtetem Ende sich ein kleines, um die Axe des Schraubenstiftes bewegliches Scheibchen befindet. Der

Untertheil der bügelartigen Vorrichtung wird von einem horizontalen flachen Ringe gebildet, dessen Lumen kleiner ist als die Bodenfläche des Pyknometers, so dass dieses auf den ringförmigen Boden aufgesetzt und mit dem Deckplättchen verschlossen, durch einen mittelst der Schraube des Kopftheils auf das Deckplättchen ausgeübten Druck einerseits völlig festgeklemmt werden kann, während andererseits gleichzeitig das Deckplättchen fest an die Mündung des Gefässes angedrückt und dieses also, bei sonst gut aufgeschliffener Deckplatte, völlig sicher verschlossen wird. Der Zweck dieser Einrichtung ist wohl ohne weiteres verständlich. Behufs der Füllung und des Verschliessens des Pyknometers verfähre ich, nachdem ich zuvor in bekannter Weise für die Entfernung von Luftblasen von den Wandungen etc. gesorgt habe, endlich so, wie man gewöhnlich bei der Füllung und dem Verschliessen der Beobachtungsröhren für Circularpolarisation u. d. a. vorgehen pflegt, stelle dann das Pyknometer, dasselbe mittelst eines mehrfach zusammengelegten Papierstreifens haltend, in die Klemmvorrichtung ein und Sorge nun, während ich das durch einige Schraubenumdrehungen fixirte Gefäss an dem

Schraubenkopfe der Klemmvorrichtung halten und beliebig drehen und wenden kann, für eine sorgfältige Reinigung desselben von anhängender Flüssigkeit. Die ganze Einrichtung bezweckt, wie man leicht einsieht, wesentlich blos möglichste Vermeidung jedweder Temperaturerhöhung und sicheren Verschluss ohne Verzicht auf leichte und bequeme Handhabung. Es hiesse wohl Eulen nach Athen tragen, wenn ich durch Zahlenbelege, die mir übrigens in genügender Anzahl zu Gebote stehen, die Brauchbarkeit des Instrumentchens irgend weiter darlegen wollte und es erübrigt mir also nur noch hervorzuheben, dass das so modificirte Pyknometer, das natürlich sammt der Klemme gewogen wird, wenn die Klemmvorrichtung nicht überflüssig massiv gearbeitet ist, sich bei mittleren Dimensionen ganz bequem auf einer gewöhnlichen, selbst blos für geringere Belastungen verwendbaren Waage wägen lässt, da es selbst in völlig gefülltem Zustande sammt Klemme höchstens 15—20 Grm. zu wiegen pflegt.

XVI.

Notizen.

1) Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren.

Von

L. Troost und P. Hautefeuille.

(Compt. rend. t. 69, p. 202.)

Da die lebhaftere Verbrennung dieser Körper stets von kleinen Mengen dabei auftretender salpetriger Säuren begleitet ist, so mussten die Vff. darauf Bedacht nehmen, deren Intensität zu vermindern, was ihnen auf nassem Wege vermittelt einer concentrirten Lösung von unterchloriger Säure bei der Cyanursäure und der Cyansäure sehr gut gelang. Die Cyanursäure wird geradeauf in Kohlensäure, Wasser- und Stickstoff verwandelt; die Cyansäure erfährt eine Zersetzung in Kohlensäure und Chlorstickstoff; das Cyamelid dagegen widersteht einer selbst sehr concentrirten Lösung des angewandten Verbrennungsmittels.

Bei der Cyanursäure wurden die aus dem Calorimeter entweichenden Gase aufgefangen und die entsprechende Menge Stickstoff neben der Kohlensäure nachgewiesen. Das gefundene Wärmequantum betrug nach Abzug einer Correction, welche durch die Zersetzung einer kleinen Menge von Unterchlorigersäure bedingt ist, für 1 Grm. der Cyanursäure 1940 Calorien, für das Aequivalent somit 250260.

Die Umwandlungswärme der Cyansäure in Cyanursäure beträgt nach früheren Untersuchungen der Vff. 334 Wärmeinheiten, ihre Verbrennungswärme ist demnach $1940 + 334 = 2274$ Calor. für 1 Grm. und 97780 Clr. für das Aequivalent. Die directe Bestimmung derselben gelang nach zwei verschiedenen Methoden und führte zu übereinstimmenden Resultaten. Die erste bestand in der Behandlung der Cyansäure mit unterchloriger Säure. Zu dem beobachteten Wärmequantum mussten die Zersetzungswärmen des Chlorstickstoffs, welche nach schon vorhandenen Bestimmungen 38477 Calorien beträgt, hinzugefügt und diejenige der zur Reaction angewandten unterchlorigen Säure abgezogen werden; die so gefundene Zahl betrug für 1 Grm. der Verbindung 2320 Clr.

Die zweite Methode beruht auf der Zersetzung der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak mittelst concentrirter Schwefelsäure. Aus dem beobachteten Wärmequantum, der Verbindungswärme des Ammoniaks mit Schwefelsäure und der Verbrennungswärme des Ammoniaks, wobei die Verbindungswärme in Abzug gebracht, die Verbrennungswärme dagegen hinzugezählt werden mussten, ergab sich eine Wärmemenge von 2260 Calor. pr. Gramm. Das Mittel der beiden Bestimmungen beträgt somit 2290 Clr. Von diesen Bestimmungen ausgehend berechnet sich mit Berücksichtigung der Umwandlungswärme des Cyamelid auf 1880 Clr. und diejenige der Cyanursäure auf 1956 Clr., eine Zahl, die, wie man ersieht, von der direct gefundenen wenig abweicht.

2) Ueber oxalsaures Silber.

In Gmelin's Handbuch findet sich die Angabe, dass oxalsaures Silber sehr energisch 2 p.C. Wasser zurückhält, was zur Ansicht führen kann, dass dieses Salz überhaupt nicht

wasserfrei zu erhalten sei. Das oxalsaure Silber bietet aber, wie J. L. W. Thudichum und J. Alfred Wanklyn fanden, keine Schwierigkeit beim Trocknen. Das im Vacuum über Schwefelsäure und dann bei 110° C. getrocknete Salz enthielt der Analyse nach höchstens 0,2 p.C. Wasser.

(Chem. Soc. Journ. 7, 292.)

3) Ueber die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasser und Schwefel.

Von

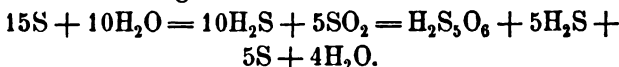
Jacob Myers.

Bei wiederholt ausgeführten Siedepunktsbestimmungen des Schwefels nahm ich jedesmal nach Beendigung der Destillation den Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr. Offenbar war es die bei der Abkühlung in den Apparat eintretende feuchte Luft, welche auf den erhitzten Schwefel unter Bildung dieses Gases reagierte. Nach eigens dahin zielenden Versuchen habe ich mich von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt.

Eine mit Schwefel zweckmässig gefüllte Röhre wurde bis zum Sieden ihres Inhalts erhitzt und ein continuirlicher Wasserdampfstrom in dieselbe hineingeleitet. Gleich zu Anfang entwickelte sich eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff. Die Entstehung dieses Gases ist mit der Bildung einer sauerstoffhaltigen Schwefelverbindung verknüpft. In der gut abgekühlten Vorlage condensirte sich neben dem überdestillirten Schwefel eine saure Flüssigkeit, in welcher Pentathionsäure nachzuweisen war. Diese Säure ist bekanntlich ein Product der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasser. Da die Reactionen der unterschwefligen Säure und der Pentathionsäure an Aehnlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen, so war ich zuerst der Meinung, im Destillat das noch unbekanntes Hydrat der unterschwefligen Säure aufgefunden zu haben. Das Verhalten der beiden Säuren gegen Chromsäurelösung gab ein Mittel an die Hand, über die Natur des sauren Körpers Gewissheit zu erlangen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Chromsäurelösung auf Zusatz eines unter-

schwefligsauren Salzes kaum merklich gefärbt, wogegen Pentathionsäure gar keine Farbenveränderung hervorbringt. Beim Erhitzen bewirkt die unterschweflige Säure einen braunen Niederschlag, während die mit Pentathionsäure versetzte Flüssigkeit klar bleibt. Bei $\frac{1}{100}$ der Verdünnung kommt zwar der Niederschlag nicht mehr zum Vorschein, die Lösung färbt sich indess noch stark braun, während eine Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ eine genügend scharfe Reaction zweifelhaft macht.

Der Bildungsprocess des Schwefelwasserstoffs findet in folgender Gleichung seinen Ausdruck :



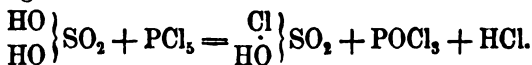
Zu bemerken ist noch, dass die Menge der Pentathionsäure im Vergleich zu derjenigen des Schwefelwasserstoffs ziemlich gering war.

4) Ueber Schwefelsäureoxychlorid.

Von

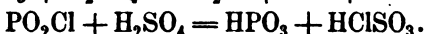
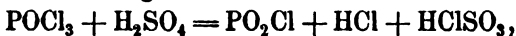
Stephen Williams.

Williamson, der die Bildung von Schwefelsäureoxychlorid durch Einwirkung von Fünffachechlorphosphor auf Schwefelsäure entdeckte, erklärte dieselbe durch folgende Gleichung :



Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure verläuft, wie der Vf. fand, die Reaction in anderer Weise. Es tritt kein Phosphoroxychlorid auf, wie daraus hervorgeht, dass keins der Destillate beim Behandeln mit Wasser Phosphorsäure liefert. Dagegen geht, wenn das Schwefelsäureoxychlorid, welches sich nur in geringer Menge bildet, abdestillirt ist, Schwefelsäureanhydrid über und später bei erhöhter Temperatur setzen sich im Hals der Retorte sehr gut ausgebildete tafelförmige Krystalle ab. Diese bestehen wahrscheinlich aus einem bestimmten Hydrat der Schwefelsäure, welches mehr Anhydrid enthält als die Nordhäuser Schwefelsäure.

In der Retorte blieb, nachdem der Ueberschuss von Schwefelsäure verjagt war, Metaphosphorsäure zurück, die aus dem zuerst nach obiger Gleichung entstandenen Phosphorchlorid sich nach folgenden beiden Reactionen bildet:



Die beste Ausbeute von Schwefelsäureoxychlorid wurde bei Anwendung von 3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. fünf-fach Chlorphosphor erhalten; ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure wurde hinzugegeben, um die vollständige Zersetzung des Phosphoroxychlorids zu bewirken.

Die ganze Reaction kann folgender Maassen ausgedrückt werden:



Wendet man einen sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure an, so entsteht kein Schwefelsäureoxychlorid, indem sich aus diesen beiden Verbindungen Salzsäure und Nordhäuser Schwefelsäure bilden, welche beim Erhitzen Schwefelsäureanhydrid liefert,



Eine bei 216° nach Dumas' Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 32,857, welche 3½ Vol. entspricht. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass analog dem Verhalten von Schwefelsäure, das Schwefelsäureoxychlorid in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid zerfällt. Verschiedene Versuche diese Spaltung durch Diffusion zu beweisen, hatten keinen Erfolg. (Chem. Soc. J. VII. 304.)

5) Ueber die Beziehungen der Amidobenzoësäuren zu den Toluidinen.

Von

A. Rosenstiehl.

(Compt. rend. t. 69, p. 53.)

Den drei bis jetzt bekannten Amidobenzoësäuren, der Amidobenzoësäure, Amidodracylsäure und der Anthranilsäure müssen der Theorie nach drei Toluidine entsprechen. Zur Zeit sind deren nur zwei, das Toluidin und das Pseudotolui-

din, welches ich im Anilin des Handels entdeckt habe, bekannt. Es scheint auch, dass das erst kürzlich von Körner und schon vorher von Hübner und Wallach aus krystallisiertem Bromtoluol dargestellte Pseudotoluidin mit dem im Anilin vorkommenden identisch ist. Ich habe mich bemüht, die dritte Modification aufzufinden und zugleich die Beziehungen zwischen den verschiedenen Amidobenzoëssäuren und den bekannten Toluidinen festzustellen. Den letzten Theil der gestellten Aufgabe habe ich denn auch sicher zu Ende geführt, indem es gelang, den Kohlensäurerest der drei Amidobenzoëssäuren mit Jodwasserstoffsäure von über 2 spec. Gew. bei höherer Temperatur direct in die Gruppe CH_3 umzuwandeln.



Damit die Reduction eine vollständige wurde, mussten auf 1 Th. Substanz 10 Th. der Säure genommen und das Ganze auf eine Temperatur von $180\text{--}200^\circ$ gebracht werden.

Die Amidobenzoëssäure lieferte reines Toluidin, ebenso direct auch auf verschiedene Weise dargestellte Nitrobenzoëssäure.

Die Reduction der Amidodracylsäure lieferte neben Pseudotoluidin Anilin, Kohlensäure und Grubengas, welche zum Theil durch Spaltung der Säure in Anilin und Kohlensäure, zum Theil durch die Zersetzung der Base in Anilin und Grubengas entstanden sind.

Die Anthranilsäure lieferte ganz dieselben Producte wie die Amidodracylsäure. In Folge dessen habe ich mich durch eine genau vergleichende Untersuchung der beiden Säuren speciell überzeugt, dass dieselben isomere und nicht identische Amidobenzoëssäuren sind.

Die Amidodracylsäure schmilzt bei 180° und zerlegt sich dabei theilweise in Anilin und Kohlensäure, bei der Destillation mit Glaspulver destillirt ein Gemenge von Anilin und Pseudotoluidin.

Die Anthranilsäure schmilzt bei 150° und zerlegt sich bei 180° sowie bei der Destillation mit Glaspulver in demselben Sinne, wie die Amidodracylsäure. Der sicherste Beweis ihrer Verschiedenheit liegt jedoch in dem Verhalten

gegen salpetrige Säure; die Amidodracylsäure giebt Oxybenzoësäure, die Anthranilsäure liefert Salicylsäure. Es bleibt somit, wenn man keine Umlagerung der Atome annehmen will, noch eine Annahme, die nämlich, dass die beiden Tolidine trotz der beobachteten Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften isomer seien, eine Ansicht, welche in den fein zugespitzten Isomeriefällen der Neuzeit, ich erinnere hier an das Rosanilin und Pseudorosanilin, ihre Berechtigung findet.

Unsere in dieser Richtung gesammelten Erfahrungen sind in der Kürze folgende :

1) Bei der Einwirkung von Salpetersäure aus Toluol entsteht krystallisirtes Nitrotoluol, welches der Nitro- und Amido-Benzoësäure so wie dem Tolidin correspondirt, und das flüssige Nitrotoluol, dem die Nitro- und Amido-Dracylsäure (vielleicht auch die Anthranilsäure) und das Pseudotolidin zugehören.

2) Benzoësäure mit Salpetersäure behandelt, giebt als Hauptproduct Nitrobenzoësäure, daneben Dinitrodracylsäure (vielleicht auch Nitroanthranilsäure).

3) Das Tolidin correspondirt der Amidobenzoësäure, das Pseudotolidin der Amidodracylsäure und Anthranilsäure.

6) Neue Synthese der Essigsäure aus Acetylen.

Von

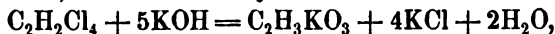
Berthelot.

(Compt. rend. t. 69, p. 567.)

Erhitzt man Acetylendichlorid mit wässriger Kalilauge auf 230° oder mit alkoholischer Kalilauge auf 100° (während 10 Stunden), so bildet sich viel Essigsäure :



Acetylentetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge auf 100° erhitzt, liefert etwas Glykolsäure :



während bei Anwendung wässriger Kalilauge und einer Temperatur von 230° Oxalsäure entsteht.

Diese Reactionen erinnern an die Ueberführung des An- derthalbfach-Chlorkohlenstoffs in Oxalsäure durch den Vf.

und durch Geuther vermittelt alkoholischen oder wässrigen Kalis.

7) Ueber die Löslichkeit des Schwefels in den Steinkohlentheerölen.

E. Pelouze (Compt. rend. t. 69, p. 56) theilt die flüssigen Kohlenwasserstoffe nach ihrer Dichtigkeit in drei Classen und vergleicht ihr Löslichkeitsvermögen für den Schwefel. Seine Untersuchungen führten zu folgender Zusammenstellung:

Aufgelöster Schwefel in 100 Th. des Lösungsmittels.

	Leichte		Schwere		Schwere Oele		
	Kohlenwasserstoffe		Kohlenwasserstoffe				
	0,870	0,880	0,882	0,885	1,010	1,020	
Dichtigkeit	80—100 ^o	85—120 ^o	120—200 ^o	150—200 ^o	210—300 ^o	220—300 ^o	
Siedepunkt	80—100 ^o	85—120 ^o	120—200 ^o	150—200 ^o	210—300 ^o	220—300 ^o	
Temperatur des Lösungsmittels	15 ^o C.	2,1 p.C.	2,5 p.C.	2,5 p.C.	2,6 p.C.	6,0 p.C.	7,0 p.C.
	30 ^o „	3,0 „	4,0 „	5,3 „	5,8 „	8,5 „	8,5 „
	50 ^o „	5,2 „	6,1 „	8,3 „	8,7 „	10,0 „	12,0 „
	80 ^o „	11,8 „	13,7 „	15,2 „	21,0 „	37,0 „	41,0 „
	100 ^o „	15,5 „	18,3 „	23,0 „	26,4 „	52,5 „	54,0 „
	110 ^o „		23,0 „	26,2 „	31,0 „	105,0 „	115,0 „
	120 ^o „		27,0 „	32,0 „	38,0 „	in jedem Verhältnisse	in jedem Verhältnisse
	130 ^o „			38,7 „	43,8 „	„	„

Aus den Zahlen ergibt sich: 1) Die Löslichkeit des Schwefels nimmt mit der Dichtigkeit des Lösungsmittels zu. 2) Bei gleicher Temperatur löst das specifisch schwerste Steinkohlentheeröl die grösste Menge Schwefel. 3) Die schwereren Oele lösen bei 110^o C. gegen 115 p.C. Schwefel auf und besitzen über 120^o ein unbegrenztes Lösungsvermögen.

Die schweren Oele sind somit zur Extraction des Schwefels am geeignetsten; indessen haben Untersuchungen der Pariser Gasgesellschaft dargethan, dass zur Entschwefelung von alten Gasreinigungsmassen Oele von 0,995 spec. Gew. und dem Siedepunkt von 180—200^o den besten Dienst leisten. Zwischen 200 und 300^o wirkt der Schwefel unter Schwefelwasserstoffbildung chemisch auf die Kohlenwasserstoffe ein.

Nach den Erfahrungen des Verfassers sollte nie über der Temperatur von 150^o operirt werden.

XVII.

Chemische Mittheilungen.

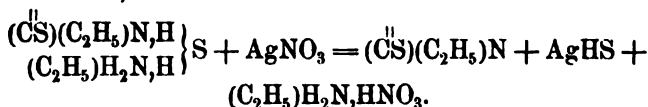
Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1869.)

1) Neue Untersuchungen über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther.

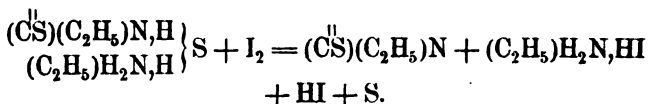
In einer früheren Abhandlung *) habe ich eine einfache Methode beschrieben, um schnell — so dass man den Versuch in einer Vorlesung anstellen kann — die mit den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäthern isomeren Senföle zu erhalten. Sie besteht darin, dass man die durch Behandlung der Monamine, des Aethylamins z. B., mit Schwefelkohlenstoff gewonnenen sulfocarbaminsauren Salze mit der Lösung eines Metallsalzes, des Silbernitrats oder Quecksilberchlorids z. B., destillirt:



Die Senfölbildung erfolgt hier einfach durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Aethylamin, welche beide von dem Metallsalze, also dem Silbernitrat oder Quecksilberchlorid, fixirt werden.

Man erreicht denselben Zweck in noch eleganterer Weise, zumal für den Zweck der Vorlesung, wenn man in die Lösung des sulfocarbaminsauren Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlösung eingiesst. Augenblicklich entfärbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel; sobald die Reaction vollendet ist, d. h. sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen lässt, wird die Flüssigkeit destillirt. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat fällt Aethylsenföl aus der Flüssigkeit heraus; der Rückstand in der Retorte enthält jodwasserstoffsäures Aethylamin, Jodwasserstoffsäure und Schwefel:

*) Dies. Journ. 105, 257.

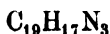


Durch Destillation des Retorteninhalts mit Natronlauge wird das zur Senfölbildung nicht verwendete Aethylamin, so wie die ganze Menge des zugesetzten Jods in der Form von Jodnatrium alsbald zurückgewonnen.

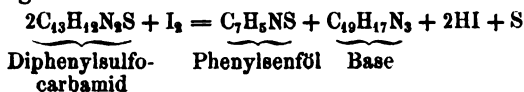
Die Abspaltung des Schwefelwasserstoffs aus dem Producte der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Monamin mittelst Jod bietet aber noch ein weiteres Interesse. Ich habe bereits in einer früheren Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Senföle der aromatischen Reihe durch Quecksilberchlorid nicht darstellen lassen, die Methode also keine allgemeine ist. Die Ursache ist leicht verständlich. In der aromatischen Reihe sind die sulfocarbaminsauren Salze von sehr geringer Beständigkeit; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff entstehen, indem sich das in Freiheit gesetzte aromatische Senföl mit dem aromatischen Monamin vereinigt, alsbald die substituirten Schwefelharnstoffe, welche von Quecksilbersalzen nur schwierig und dann stets unter Bildung von sauerstoffhaltigen Harnstoffen angegriffen werden. Ganz anders die Einwirkung des Jods.

Giesst man eine alkoholische Jodlösung in eine siedende Alkohollösung von Diphenylsulfocarbamid, so entfärbt sich die Lösung augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Lässt man die mit einem schwachen Ueberschusse von Jod behandelte Flüssigkeit einige Stunden stehen, so hat sich in der völlig entfärbten Flüssigkeit eine schöne Krystallisation von Schwefel ausgeschieden. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende gelbe Harzkuchen, welcher bereits den intensiven Geruch des Phenylsenföls zeigt, mit Wasserdampf destillirt, so gehen reichliche Mengen dieses Senföls mit dem Wasser in die Vorlage über. Filtrirt man die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit siedend von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes ab, so setzen sich beim Erkalten schöne Krystalle eines jodwasserstoffsauren Salzes ab, aus welchem auf Zusatz von Alkali eine blendend weisse Base ausfällt, anfangs als

weiche pflasterartige Masse, bald aber zu harten Krystallen erstarrend. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in prachtvollen zolllangen Nadeln, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Analyse eines sehr schönen Platinsalzes zeigt, dass die Base nach der Formel



zusammengesetzt ist, dass mithin ihre Bildung aus dem Diphenylsulfo-carbamid neben Phenylsenföl nach der einfachen Gleichung



stattfindet.

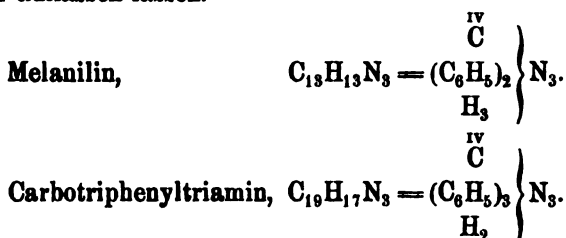
Aus dem Gesagten erhellt, dass man in der Einwirkung des Jods auf die geschwefelten Harnstoffe ein ganz allgemeines Mittel besitzt, welches sowohl in der fetten als auch in der aromatischen Reihe die Senföle darzustellen erlaubt.

Uebrigens verdient die auch schon früher in Anwendung gekommene Einwirkung des Jods auf Substanzen, aus denen sich Schwefelwasserstoff abspalten kann, die erneute Beachtung der Chemiker. Es sei mir gestattet, von mehreren in dieser Richtung bereits unternommenen, zumal einiger Versuche zu gedenken, welche ich mit den *Thioamiden* angestellt habe. Diese Körper, z. B. das von Herrn Cahours entdeckte *Thiobenzamid*, werden durch Jod augenblicklich entschweifelt, unter Bildung von prachtvoll krystallisirenden Körpern, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Was nun schliesslich die bei der Einwirkung des Jods auf das Diphenylsulfo-carbamid entstehende Base anlangt, so verdient zunächst bemerkt zu werden, dass dieser Körper dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das *Carbotriphenyltriamin*, welches ich vor einigen Jahren bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das Anilin *) sich bilden sah. Es bedurfte aber nur einer oberflächlichen Vergleichung der aus dem Diphenylsulfo-carbamid gebildeten Base mit dem aus dem Chlor-kohlenstoffe abstammenden Körper, von dem ich noch eine

*) Dies. Journ. 77, 190.

Probe besass, um klar zu sehen, dass beide Substanzen nichts anderes als die Zusammensetzung gemein haben. Auf die nahe Beziehung, welche zwischen der Zusammensetzung des Carbotriphenyltriamins und des *Melanilins* stattfindet, habe ich schon früher hingewiesen, insofern sich beide als phenylirte Abkömmlinge des Guanidins oder mit denselben isomere Körper auffassen lassen.



Nun steht aber die durch die Einwirkung des Jods auf den geschwefelten Harnstoff gebildete Base dem Melanilin in ihren Eigenschaften weit näher, als der aus dem Chlorkohlensstoff abstammende Körper. Namentlich zeigt sie in ihrem Verhalten gegen Cyangas, über welches ich später in einer besonderen Mittheilung berichten werde, eine grosse Aehnlichkeit mit dem Melanilin. Die Gründe, welche ich für die Auffassung des Carbotriphenyltriamins als eines phenylirten Guanidins vorgebracht habe, gelten daher auch *a fortiore* für den durch Entschwefelung aus dem Diphenylsulfocarbamid erhaltenen Körper. Uebrigens werden die hier mitgetheilten Beobachtungen wohl Veranlassung geben, diese ganze Körpergruppe von neuem in Angriff zu nehmen; es werden alsdann alle diese Beziehungen im Versuche deutlicher hervortreten.

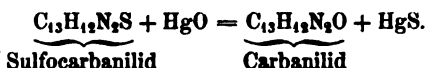
Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich die neben Phenylsenföl aus dem Diphenylsulfocarbamid entstehende Base, als ich zuerst mit derselben bekannt wurde, für einen neuen Körper gehalten habe, ich bin aber später zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieselbe mit einem von den Herren V. Merz und W. Weith *) durch Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids erhaltenen und unter dem Namen *Tricarbohexanilid* beschriebenen interessanten Körper identisch ist,

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 519 u. 609.

welchem die Entdecker desselben allerdings eine andere als die von mir gegebene Formel beilegen. Ich habe in der folgenden Note die Gründe zusammengestellt, auf welche sich die Annahme dieser Identität stützt, und welche mich bestimmen, den genannten Körper in anderer Weise aufzufassen, als dies von den Entdeckern desselben geschehen ist.

2) Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids.

Im Laufe des verflossenen Jahres haben die Herren V. Merz und W. Weith *) einige Versuche über die Entschwefelung des von mir vor mehr als 20 Jahren **) entdeckten Sulfocarbanilids (Diphenylsulfocarbamids) angestellt, welche mein Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen haben. Ich hatte früher gefunden, dass sich der geschwefelte Harnstoff durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd in die entsprechende Sauerstoffverbindung verwandelt, indem sich dem Schwefel einfach Sauerstoff substituirt.



Wenn das Diphenylsulfocarbamid statt mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd bei hoher Temperatur mit feinertheiltem metallischen Kupfer behandelt wird, so entsteht nach den Angaben der Herren Merz und Weith eine wohl charakterisirte Base, welche von den genannten Chemikern mit grosser Sorgfalt untersucht worden und als *Tricarbohexanilid* beschrieben worden ist.

Ihre Bildung erfolge nach der Gleichung:



Das Tricarbohexanilid sei eine zweisäurige Base, welche mit den Säuren wohl krystallisirte Salze von scharf definirter

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 513 u. 609.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 70, 144.

Zusammensetzung bilde. Das salzsaure Salz z. B. sei nach der Formel

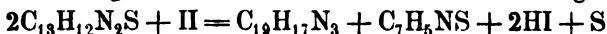


zusammengesetzt.

Die von den Herren Merz und Weith beobachteten Erscheinungen gestatten eine andere, und wie es mir dünken will, einfachere Auffassung.

In dem vorhergehenden Aufsatze habe ich auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher man durch die Einwirkung des Jods auf Diphenylsulfocarbamid Phenylsenföl darzustellen im Stande ist. Neben dem Phenylsenföl entsteht in diesem Falle eine Base, welche alle Eigenschaften des sogenannten Tricarbohexanilids besitzt.

Da über die Natur der neben dem Phenylsenföl auftretenden Base kein Zweifel obwalten konnte, insofern sich die Zusammensetzung derselben einfach aus ihrer Entstehungsweise



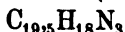
ableiten lässt, so war nur noch die Identität der durch Kupfer erhaltenen Verbindung mit dem durch die Einwirkung des Jods entstehenden Körper nachzuweisen, um der einfacheren Formel auch für das Tricarbohexanilid Geltung zu verschaffen.

Ich habe die Eigenschaften der durch Jod gebildeten Base mit Sorgfalt ermittelt; wollte ich die Ergebnisse meiner Beobachtungen mittheilen, ich würde nur die genaue Beschreibung zu wiederholen haben, welche die Herren Merz und Weith von ihrem Hexanilid gegeben haben. Ich will nur bemerken, dass ich den Schmelzpunkt zu 141° fand, statt 142° , welchen die genannten Chemiker angeben. Uebrigens konnte ich mich auch noch durch directe Vergleichung von der Identität beider Körper überzeugen, insofern mir ein sehr schönes, nach den Angaben der Herren Merz und Weith von Hrn. Friedrich Hobrecker, der sich für die Entscheidung der vorliegenden Frage lebhaft interessirt hat, im hiesigen Laboratorium dargestelltes Präparat zur Verfügung stand.

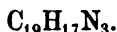
Die von mir vorgeschlagene Formel stimmt übrigens mit den von den Herren Merz und Weith angestellten Analysen ebenso gut, vielleicht sogar noch besser, als ihre eigene. Es handelt sich in der That nur um $\frac{1}{2}$ Atomgewicht Kohlenstoff

und 1 Atomgewicht Wasserstoff, welche die neue Formel weniger enthält, als die von den Entdeckern gegebene.

Alte Formel (halbirt)



Neue Formel



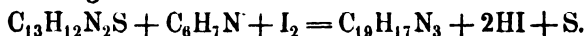
Diesen Formeln entsprechen folgende Procente :

	Alte Formel	Mittel der Analysen	Neue Formel
Kohlenstoff . .	79,59	79,43	79,44
Wasserstoff . .	6,12	6,45	5,92
Stickstoff . . .	14,28	14,60	14,63

Man sieht unschwer, um zwischen diesen beiden Formeln endgiltig zu entscheiden, kam es nicht mehr auf Analysen, sondern auf Reactionen an. Im Grunde konnte man daher schon die oben angeführte Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids mittelst Jod als die neue Formel bestimmend betrachten, da man die alte mit den beobachteten Erscheinungen gar nicht in Einklang zu bringen vermag. Ich will aber gleichwohl noch einige Erfahrungen mittheilen, welche auch die letzten Zweifel in dieser Beziehung beseitigen dürften.

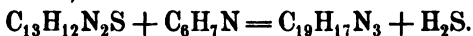
Wenn man den Mechanismus der Entschwefelung mittelst Jod näher betrachtet, so darf man denselben in der Art fassen, dass das Jod aus 1 Mol. Diphenylsulfocarbamid 1 Mol. Schwefelwasserstoff abscheidet, und dass sich gleichzeitig ein zweites Molekül in seine näheren Bestandtheile, Phenylsenföl und Anilin spaltet. Das Phenylsenföl tritt in der Reaction zu Tage, das Anilin aber verschwindet, indem es mit dem Reste des ersten Moleküls zusammentretend die Bildung der neuen Base vermittelt.

War diese Auffassung eine berechnigte, so musste man diese Base noch viel leichter und zwar ohne gleichzeitiges Auftreten von Senföl erhalten, wenn man dem zu entschwefelnden Harnstoff vor der Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzte. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung :



Aber mehr noch, die Bildung musste sich ohne alle Mitwirkung des Jods bewerkstelligen lassen, wenn man geschwefelten Diphenylharnstoff und Anilin unter geeigneten

Reactionsbedingungen auf einander wirken liess. Auch diese Voraussetzung habe ich das Vergnügen gehabt, im Versuche sich verwirklichen zu sehen. Lässt man bei der Siedetemperatur des Anilins 1 Mol. geschwefelten Harnstoff auf 1 Mol. Anilin einwirken, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Wird die Flüssigkeit, welcher man zur Erlangung einer gleichmässigen Temperatur einen kleinen Ueberschuss von Anilin zugesetzt hat, im Sieden erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse der Triaminbase,

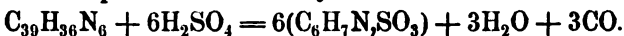


In einem ohne alle Sorgfalt ausgeführten Versuche wurden nicht weniger als 75 p.C. der theoretischen Ausbente erhalten.

Für die bequeme Darstellung des Triamins nimmt dieser Versuch eine noch einfachere und elegantere Form an. Geschwefelter Phenylharnstoff (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd versetzt. Augenblicklich scheidet sich Bleisulfid oder Quecksilbersulfid ab und die filtrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer blendend weissen Krystallmasse der gesuchten Verbindung.

Die angeführten Bildungsweisen dürften über die Natur der in Rede stehenden Base keinen Zweifel lassen; allein auch die Umwandlungen, welche dieselbe erleidet, sprechen nicht weniger überzeugend für die Auffassung, welche ich befürworte.

Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die Base in Sulfanilsäure über; nach der von den Herren Merz und Weith gegebenen Formel müsste der ausserhalb der Phenylgruppen vorhandene Kohlenstoff offenbar bei dieser Metamorphose als *Kohlenoxyd* austreten.



Im Sinne meiner Auffassung kann sich der neben den Phenylgruppen existirende Kohlenstoff unter dem Einflusse der Schwefelsäure nur als *Kohlensäure* abspalten.



Der Versuch zeigt nun, dass sich in dieser Reaction keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Die Schwefelsäure wirkt bei mässig gehaltener Temperatur ruhig, ohne die Masse zu schwärzen, ohne Entbindung von schwefliger Säure, aber unter Entwicklung eines lebhaften Stromes von Kohlenensäure.

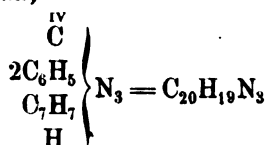
Mit der neuen Auffassung der Base erscheint denn auch der Process, in welchem dieselbe ursprünglich aufgefunden wurde, nämlich die Behandlung des Diphenylsulfocarbamids mit Kupfer, in einem anderen Lichte. Derselbe muss einfach als ein Destructionsprocess aufgefasst werden, indem sich das anwesende Kupfer des Schwefels bemächtigt, neben anderen Producten tritt die Base auf, deren Quantität der im Anfange dieser Note gegebenen Gleichung bei weitem nicht entspricht.

Erhitzt man in der That Diphenylsulfocarbamid auch ohne allen Zusatz einige Stunden lang auf 150—160°, so erhält man eine durchsichtige harzartige Masse, welche ohne alles krystallinische Gefüge erstarrt. Destillirt man dieses Product mit Wasser, so entweichen Anilin und Phenylsenfö, welche sich in der Vorlage rasch wieder zu Sulfocarbanilid vereinigen. Der Rückstand mit Salzsäure behandelt, zeigt sich als ein Gemenge von unzersetztem Sulfoharnstoff mit triphenylirtem Triamin. Man erhält auf diese Weise eine ganz erträgliche Ausbeute.

Es ist kaum nöthig, auf die zahllosen Verbindungen hinzuweisen, welche mit der geeigneten Verwerthung der im Vorhergehenden erschlossenen neuen Reaction zu Tage treten. Der geschwefelte Diphenylharnstoff könnte statt mit Anilin mit Toluidin und mit Xylidin behandelt werden, oder aber man könnte die drei genannten Basen auf die geschwefelten Harnstoffe der Toly- und Xyl-Gruppe einwirken lassen; in jedem Fall würde ein Triamin entstehen, dessen Zusammensetzung von der Theorie im Voraus bezeichnet wäre.

Einige der hier angedeuteten Versuche habe ich in der That schon angestellt. Diphenylharnstoff wird mit Leichtigkeit durch Bleioxyd in Gegenwart von Toluidin entschwefelt. Es bildet sich eine sehr schöne Base, welche in ihrem Verhalten der triphenylirten Verbindung sehr nahe steht. Dieses

aus Anilin und Toluidin aufgebaute, in schönen vollkommen farblosen Nadeln krystallisirende Triamin beansprucht ein flüchtiges Interesse, da ihm die Theorie genau die Zusammensetzung des *Rosamin*s,



zuertheilt.

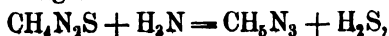
Auch durch Behandlung des ditoluylierten Schwefelharnstoffs mit Monaminen werden basische Producte gebildet. Bei der Einwirkung des Toluidins entsteht das von den Herren Merz und Weith bereits beobachtete *Tricarbohexatohäidä*, welches jetzt als ein tritoluyliertes Triamin aufzufassen ist.

Schliesslich liegt der Gedanke nahe, diese auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen gesammelten Erfahrungen in der Methyl- und Aethylreihe, sowie in der Allylreihe zu verwerthen, und es scheinen sich für diesen Zweck ganz besonders die zahlreichen neuen geschwefelten Harnstoffe der niederen Reihen, deren Darstellung und Eigenschaften ich in früheren Mittheilungen dargelegt habe, so wie das längst bekannte Thiosinnamin zu empfehlen.

Man wird in diesen Versuchen, welche ich nach den Ferien wieder aufzunehmen denke, möglicher Weise auf die schon mehr oder weniger bekannten methylylirten und äthylirten Guanidine stossen. Verliefe die Reaction bei diesen einfacheren Verbindungen wie bei den aromatischen, so würde die Umbildung des normalen geschwefelten Harnstoffs bei der Entschwefelung mit Jod nach der Gleichung:



bei der Behandlung mit Ammoniak nach der Gleichung:

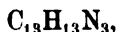


erfolgen. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass sich bei geeigneter Handhabung dieser Reaction Guanidin oder wenigstens ein Körper von derselben Zusammensetzung bilden werde.

Noch ist es mir ein Vergnügen, Herrn Reinhold Ben-

semann für die treffliche Hilfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der in dieser und der vorhergehenden Note beschriebenen Versuche geleistet hat.

Nachschrift. Während diese Blätter durch die Presse gehen, habe ich noch einen Versuch angestellt, der Erwähnung verdient. Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, dass die in schönen, abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base, welche sich in dieser Reaction bildet, durch die Formel:



dargestellt wird, also mit dem *Melanilin* entweder isomer oder identisch ist. Die Bildung erfolgt somit genau im Sinne der bereits beobachteten Reactionen, beansprucht aber in diesem Falle ein erhöhtes Interesse, weil sich in ihr das eigentliche Wesen des Processes mit besonderer Klarheit spiegelt. In einfachster Form gefasst, bietet die Reaction, um die es sich handelt, ein Mittel, um Schwefel aus einem Molekül abzuspalten und durch den secundären Rest des Ammoniaks zu ersetzen.



Diphenylsulfocarbamid

Melanilin

Die umgekehrte Reaction, nämlich die Substitution des Schwefels an die Stelle des secundären Ammoniakrestes ist mir bereits vor einigen Jahren gelungen, als ich das *Melanilin* mit Schwefelkohlenstoff behandelte und unter Austreten von Schwefelcyanwasserstoffsäure sich in *Diphenylsulfocarbamid* verwandeln sah.



Melanilin

Diphenylsulfocarbamid

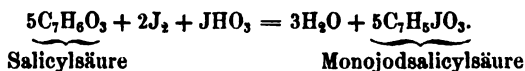
XVIII.

Ueber die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure
und Hypogallussäure.

Von

Dr. Paul Liechti *).

Die Jodsalicylsäuren sind zuerst von Lautemann **) durch Zusammenschmelzen von Jod und Salicylsäure, Behandeln der Schmelze mit verdünnter Kalilauge und Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure dargestellt. Später wies Kekulé ***) nach, dass durch blosses Zusammenschmelzen von Salicylsäure und Jod keineswegs jodhaltige Substitutionsproducte gebildet werden, sondern dass diese erst bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelze mit Kali und Uebersättigen mit Salzsäure entstehen. Er zeigte zugleich, dass, wenn eine erhitzte Lösung von Salicylsäure und Jodsäure mit Jod oder Jodwasserstoffsäure vermischt wird, ebenfalls Jodsalicylsäuren gebildet werden, und er erklärte die Bildung der Monojodsalicylsäure durch folgende Gleichung:



Bei der angegebenen Reaction entstanden übrigens durch tiefer greifende Zersetzung gleichzeitig wesentliche Mengen von Jodphenylsäuren, deren Bildung ich durch zweckmässig gewählte Verhältnisse vermeiden zu können hoffte. Ich habe deshalb zahlreiche Versuche hieüber angestellt, und bin endlich bei dem folgenden Verhältniss stehen geblieben, das mir am zweckmässigsten zu sein schien, um die Jodsalicylsäuren in grösserem Maassstabe darzustellen.

Man löst 1 Th. Salicylsäure in ungefähr der 25fachen Menge Wasser, wobei man die Temperatur nicht ganz zur Siedhitze steigen lässt. Dann trägt man eine Mischung von

*) Im Auszuge aus der zur Erlangung der Doctorwürde an der Universität Zürich verfassten Dissertation.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120, 300.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **181**, 224.

1 Th. Jod und $\frac{1}{3}$ Th. Jodsäure ein, sorgt durch Schwenken für gehörige Mischung und hält noch einige Zeit bei der früheren Temperatur. Die rasch eintretende Reaction giebt sich sofort durch Trübung der Flüssigkeit zu erkennen und bald sammelt sich am Boden des Kolbens ein braunes ölförmiges Liquidum an, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Noch ehe das Erstarren eintritt, giesst man die milchig trübe Flüssigkeit von der ölförmigen Ausscheidung ab, und behandelt diese einige Male mit ganz wenig heissem Wasser, wodurch alle unveränderte Salicylsäure nebst sehr wenig Monojodsalicylsäure ausgezogen wird, denn die Salicylsäure, obwohl in kaltem Wasser schwerer löslich als die Monojodsalicylsäure, löst sich in heissem Wasser in bedeutend grösserer Menge *).

Die ölförmige, beim Erkalten erstarrende Ausscheidung besteht aus Monojodsalicylsäure und Dijodsalicylsäure. Das gleichzeitige Auftreten von Trijodsalicylsäure und Trijodphenylsäure habe ich bei Anwendung der von mir angegebenen Verhältnisse niemals beobachtet. Auch der von Lautemann beobachtete rothe Körper von der Zusammensetzung $C_6H_2J_2O$, entsteht nicht oder nur spurweise, denn übergiesst man den erstarrten und zerriebenen Kuchen mit verdünnter Natronlauge, so erhält man eine Lösung, bei deren Filtration nur wenige rothe Pünktchen zurückbleiben. Das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, liess die Säuren als krystallinisches Pulver fallen, das mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Zur Trennung der stets gleichzeitig entstehenden Mono- und Dijodsalicylsäure kann man die noch feuchten Säuren mit einer Lösung von 1 Th. käuflichem kohlen sauren Ammoniak in 10 Th. Wasser behandeln. Wird Erwärmung vermieden, so nimmt das kohlen saure Ammoniak nur Monojodsalicylsäure auf, die man aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt. Zur vollständigen Extraction der Monojodsalicylsäure sind aber mehrfach wiederholte Behandlungen des Säuregemenges mit kohlen saurem Ammoniak nöthig,

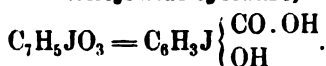
*) Nach meinen Versuchen bedarf die Salicylsäure 1818 Theile Wasser bei 18° und 2500 Theile bei 10° zur Lösung, während sie bei Siedhitze in 15—20 Theilen Wasser löslich ist.

wodurch ansehnliche Mengen von Flüssigkeit erhalten werden, und da, wenn man die Extraction durch Erwärmen zu beschleunigen sucht, gleichzeitig etwas Dijodsalicylsäure in Lösung geht, so eignet sich diese Methode nicht, um beide Säuren in grösserem Maassstabe zu trennen, während sie sehr zu empfehlen ist, wenn es sich darum handelt, eine kleine Menge von Monojodsalicylsäure rasch rein zu erhalten.

Im Grossen führt man die Trennung am besten nach dem schon von Lautemann angewandten Verfahren aus. Man löst das Säuregemenge in kohlen saurem Natron und verdampft vorsichtig zur Krystallisation. Zuerst schiessen dann lange atlasglänzende Nadeln von dijodsalicylsaurem Natron an, später folgen kleine schuppenförmige Blättchen von monojodsalicylsaurem Natron. Die Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, und dann aus den Lösungen die Säuren durch Uebersättigen mit Salzsäure ab geschieden. Ich habe auf diese Weise völlig reine Säuren erhalten. Die von Lautemann empfohlene weitere Darstellung der Barytsalze konnte somit wegfallen, zumal da dieses Reinigungsverfahren an demselben Uebelstande leidet, wie die vorhin angegebene Trennung der Säuren mit Hilfe von kohlen saurem Ammoniak; in beiden Fällen hat man mit zu grossen Flüssigkeitsmengen zu operiren.

Bei wiederholten Darstellungen habe ich aus 50 Grm. Salicylsäure durchschnittlich 50 Grm. Monojodsalicylsäure und 23—24 Grm. Dijodsalicylsäure erhalten, während die von den jodirten Säuren abgegossene wässrige Lösung noch etwa 20 Grm. mit etwas Jodsalicylsäure verunreinigte Salicylsäure enthielt.

Löst man die mit Jod und Jodsäure zu behandelnde Salicylsäure in bedeutend weniger Wasser, als oben angegeben ist, so tritt Dijodsalicylsäure als Hauptproduct auf. Bei einigen Darstellungen erhielt ich in diesem Falle $1\frac{1}{2}$ Mal mehr Dijodsalicylsäure als Monojodsalicylsäure, und daneben stark riechende Producte, die sich in kohlen saurem Natron nicht lösten.

Monojodsalicylsäure,

Aus ihren Salzlösungen gefällt bildet die Monojodsalicylsäure ein weisses krystallinisches Pulver, aus Wasser krystallisirt zarte baumförmig gruppirte Nadeln. Die Krystalle sind wasserfrei, schmelzen bei 184° *), unter Wasser aber schon bei 98°. Sie bedürfen zur Lösung 893 Th. Wasser von 20° und 104 Th. bei Siedhitze, und lösen sich sehr reichlich im Weingeist und in Aether. Wird die wässrige Lösung anhaltend gekocht, so tritt allmählich Zersetzung ein und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Wie schon Lautemann beobachtet, erzeugt Eisenchlorid in der freien Säure sowohl wie in ihren Salzlösungen prachtvoll violette Färbung.

Die zu meinen Versuchen benutzte Monojodsalicylsäure war theils mit Hilfe des Natronsalzes, theils durch Behandeln des Säuregemenges mit kohlenurem Ammoniak gereinigt worden. Um die Säure auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde der Jodgehalt nach Kekulé's Methode bestimmt.

0,4572 Grm. mit kohlenurem Ammoniak dargestellte Säure gaben 0,4108 Grm. Jodsilber, entsprechend 48,5 p.C. Jöd.

0,2306 Grm. aus dem Natronsalz gewonnene Säure gaben 0,207 Grm. Jodsilber, entsprechend 48,4 p.C. Jod.

Aus der Formel, $C_7H_5JO_3$, berechnet sich der Jodgehalt zu 48,2 p.C.

Monojodsalicylsaures Natron, $C_7H_4JNaO_3$. Die Darstellung des Salzes wurde schon angeführt. Es schießt ohne Krystallwasser in neutral reagirenden farblosen Schuppen an, die bei 20° in 13 Th. Wasser löslich sind. Von gewöhnlichem Weingeist wird es in der Kälte ziemlich schwer, leichter beim Erwärmen gelöst, Aether löst es selbst in der Wärme nur spurweise.

0,5066 Grm. des lufttrockenen Salzes lieferten mit Schwe-

*) Die von mir in der vorliegenden Abhandlung angegebenen Schmelzpunkte sind stets durch mehrere übereinstimmende Versuche festgestellt; Correctionen hielt ich nicht für passend, weil dadurch leicht Irrthümer herbeigeführt werden können.

felsäure zersetzt und geglüht 0,123 Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich der Natriumgehalt zu 7,85 p.C. berechnet, während die obige Formel 8,04 p.C. Natrium fordert.

Ein Salz mit 2 At. Natrium lässt sich nicht darstellen; das neutrale Salz löst sich zwar in Natronlauge reichlicher als in Wasser, beim Verdunsten der stark alkalisch reagirenden Lösung im luftleeren Raume schießt aber unverändertes neutral reagirendes Salz wieder an. Es lieferte bei der Analyse 7,83 p.C. Natrium statt 8,04 p.C.

Monojodsalicylsaures Kali, $C_7H_4JKO_3 + 3H_2O$. Es wurde auf gleiche Weise erhalten wie das Natronsalz. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schießt es in neutral reagirenden farblosen Krystallblättchen an; die Lösung bräunt sich aber ziemlich bald in Berührung mit Luft und aus einer solchen Lösung schießt auch das Salz leicht gefärbt an. Dasselbe beobachtet man auch beim Natronsalz.

Das lufttrockene monojodsalicylsaure Kali bedarf 5,2 Th. Wasser von 20° zur Lösung, auch von kaltem Weingeist wird es gelöst, viel weniger von Aether.

0,6404 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0964 Grm. Wasser oder 15,05 p.C. 3 Mol. Wasser betragen 15,16 p.C.

Ferner hinterliessen 0,522 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,149 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 12,64 p.C. Kalium. Die Formel, $C_7H_4JKO_3$, verlangt 12,91 p.C. Kalium.

Monojodsalicylsaures Ammon, $2(C_7H_4J(NH_4)O_3) + 7H_2O$. Dargestellt durch Auflösen von Monojodsalicylsäure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung, krystallisirt in Warzen oder Blättchen, die aus kurzen ziemlich dicken Nadeln verwebt sind, und bei 20° 10,5 Th. Wasser zur Lösung bedürfen. In Weingeist ist es etwa so löslich wie das Natronsalz, ebenfalls in Aether.

0,656 Grm. des lufttrockenen Salzes wurden in Wasser gelöst, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und im Filtrat das Chlorammonium mittelst Platinchlorid bestimmt. Es wurden 0,420 Grm. Chlorplatinammonium erhalten = 5,15 p.C. NH_4 , während die obige Formel 5,24 p.C. NH_4 fordert.

0,4604 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0834 Grm. Wasser, entsprechend 18,11 p.C., während obige Formel 18,3 p.C. Wasser verlangt. Das bei 100° getrocknete Salz reagirte ebenso wie das lufttrockene völlig neutral.

Monojodsalicylsaure Baryt, $C_{14}H_9J_2BaO_6 + 4H_2O$. Er wurde erhalten durch Lösen von Monojodsalicylsäure in Wasser, dem etwas weniger als die berechnete Menge Barythydrat zugesetzt worden, und Kochen unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Baryt.

Das Salz krystallisirt nach dem Eindampfen des Filtrates mit 4 Mol. Krystallwasser in neutral reagirenden weissen stark glänzenden Schuppen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Tafeln mit rechten Winkeln erscheinen. Das lufttrockene Salz bedarf bei 20° 78 Th. Wasser zur Lösung. In Weingeist ist es schwer, in Aether spurweise löslich.

0,6772 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0634 Grm. Wasser oder 9,3 p.C. 4 Mol. Wasser betragen 9,78 p.C.

Ferner hinterliessen 0,76 Grm. lufttrockenes Salz beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2384 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 18,42 p.C. Baryum. Die obige Formel verlangt 18,6 p.C. Baryum.

Der monojodsalicylsaure Baryt ist auch von Lautemann*) analysirt worden, nach ihm soll das Salz aber wasserfrei sein. Ich vermuthete nun, dass dasselbe vor der Analyse über Schwefelsäure gestanden und dabei sein Krystallwasser verloren hat. Die vollständige Entwässerung gelingt indess über Schwefelsäure nicht, denn 0,7564 Grm. des krystallisirten Salzes verloren selbst bei sechs Wochen langem Stehen über Schwefelsäure nur 0,0558 Grm. = 7,3 p.C. Wasser. 3 Mol. Wasser betragen 7,35 p.C. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz hat mithin die Zusammensetzung: $C_{14}H_9J_2BaO_6 + H_2O$. Zur Vergleichung stelle ich Lautemann's analytische Resultate mit dieser Formel zusammen:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 304.

		Ber.	Lautemann	
14 At.	Kohlenstoff	168	24,67	25,3
10 "	Wasserstoff	10	1,46	1,3
2 "	Jod	254	37,30	38,5
1 "	Baryum	137	20,12	20,4
7 "	Sauerstoff	112	16,45	
		681	100,00	

Bedenkt man, dass die Kohlenstoffbestimmung neben Jod gewöhnlich zu hoch ausfällt, und dass, wie Lautemann selbst angiebt, die von ihm zur Jodbestimmung benutzte Methode leicht ein fehlerhaftes Resultat liefert, so stimmen die von Lautemann erhaltenen analytischen Daten genügend mit der von mir berechneten Formel überein.

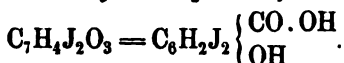
Basisches Barytsalz, $C_7H_3JBaO_3 + 2H_2O$. Dieses Salz scheidet sich in kleinen zu Büscheln und Sternen verwachsenen Nadeln ab, wenn man eine heiss gesättigte Lösung des neutralen Salzes in kalt gesättigtes, erwärmtes Barytwasser giesst. Es wird auch von siedendem Wasser nur in kleiner Menge aber mit stark alkalischer Reaction gelöst.

0,8688 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0558 Grm. = 6,42 p.C. Wasser, bei 150° betrug die Gewichtsabnahme 0,0794 Grm. = 9,14 p.C. Wasser. Beim Glühen mit Schwefelsäure wurden 0,4599 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten = 31,13 p.C. Baryum.

Aus der Formel berechnen sich 8,28 p.C. Wasser und 31,49 p.C. Baryum. Bei 100° würde das Salz $\frac{3}{4}$ seines Wassergehaltes = 6,21 p.C. verlieren.

Weit schärfer stimmen die analytischen Resultate mit der Formel überein, wenn man $2\frac{1}{4}$ Mol. Wasser darin annimmt. Da dieser Wassergehalt nicht wahrscheinlich, so halte ich es für möglich, dass das lufttrockene Salz der Formel $2C_7H_3JBaO_3 + 5H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist, und dass es über Schwefelsäure einen Theil seines Wassers verliert.

Dijodsalicylsäure,



Aus dem Natronsalz mit Salzsäure gefällt, bildet die Dijodsalicylsäure ein weisses undeutlich krystallinisches Pulver, aus heissem Wasser umkrystallisirt, eine weisse verfilzte Masse. Die Säure ist wasserfrei und bedarf bei 15° C. 1428 Th. Wasser zur Lösung, während sie sich in 656 Th. kochendem Wasser löst; Weingeist und Aether lösen sie reichlich. Bei 193° fängt sie an weich zu werden ohne zu schmelzen und wird braun, bei 197° entwickeln sich bereits violette Dämpfe, höher erhitzt färbt sie sich immer dunkler; sie schmilzt also nicht unzersetzt. Die Lösung der Säure und ihre Salze wird durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt.

Die zu meinen Versuchen benutzte Dijodsalicylsäure wurde auf ihren Jodgehalt geprüft, indem sie mit Natriumamalgam und Wasser in Berührung gelassen und aus der erhaltenen Jodnatriumlösung das Jod mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde.

0,4296 Grm. Säure gaben 0,519 Grm. Jodsilber, entsprechend 64,9 p.C. Jod.

Die Formel, $C_7H_4J_2O_3$, verlangt 65,2 p.C. Jod.

Dijodsalicylsaures Natron, $2(C_7H_3J_2NaO_3) + 5H_2O$. Das auf die früher angegebene Weise erhaltene Salz schießt in langen stark glänzenden platten Nadeln an, die gewöhnlich von einem Mittelpunkt aus zu grossen weichen Drusen verwachsen. Es reagirt neutral, löst sich in 49,6 Th. Wasser bei 20°, ebenfalls ist es ziemlich leicht löslich in Weingeist, beinahe unlöslich in Aether.

0,6874 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,067 Grm. Wasser oder 9,7 p.C. 5 Mol. Wasser betragen 9,8 p.C.

Ferner hinterliessen 0,2307 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,039 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 5,46 p.C. Natrium, während die Formel, $C_7H_3J_2NaO_3$, 5,58 p.C. Natrium verlangt.

Uebergiesst man das Salz mit kohlen-saurem Natron, so

nimmt man keine Einwirkung wahr, während es von kaustischem Natron leicht gelöst wird. Aber schon der erste Tropfen Natron, den man zusetzt, bringt eine stark alkalische Reaction hervor. Dies deutet auf die Existenz eines basischen Salzes, aber ein solches in fester Form darzustellen, ist mir nicht gelungen. Als ich das neutrale Salz in der äquivalenten Menge Normalnatron auflöste und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten liess, schoss das Salz in seiner früheren Form wieder an, war nach dem Umkrystallisiren vollkommen neutral und enthielt bei 100° getrocknet 5,5 p.C. Natrium.

Dijodsalicylsaures Kali, $2(\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2\text{KO}_3) + \text{H}_2\text{O}$. Erhalten durch Sättigen einer Lösung von kohlenurem Kali mit Dijodsalicylsäure, krystallisirt in neutral reagirenden, weissen, stark ins röthliche spielenden Schuppen, und stellt unter dem Mikroskop kurze dicke Prismen dar. Das Salz bedarf 180,7 Th. Wasser von 20° zur Lösung, ebenfalls ist es leicht löslich in Weingeist; in Aether ist es sehr schwer löslich, doch etwas löslicher als das Natronsalz.

0,5302 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,01 Grm. = 1,88 p.C. Wasser, während die obige Formel 2,06 p.C. Wasser verlangt.

0,5202 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1102 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 9,4 p.C. Kalium.

Die Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2\text{KO}_3$ verlangt 9,1 p.C. Kalium.

Dijodsalicylsaures Ammon, $2(\text{C}_7\text{H}_5\text{J}_2(\text{NH}_4)\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$. Löst man Dijodsalicylsäure in Ammoniak, so schießt beim Verdunsten der Lösung das Salz in neutral reagirenden, zu Büümchen gruppirten kleinen weissen Nadeln an, die bei 20° 316 Th. Wasser zur Lösung bedürfen. Auch in Weingeist löst es sich in mässiger Menge, in Aether kaum.

0,2702 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,006 Grm. = 2,2 p.C. Wasser. Die obige Formel verlangt 2,16 p.C. Wasser.

Dijodsalicylsaurer Baryt, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{J}_4\text{BaO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Auf gleiche Weise erhalten wie der monojodsalicylsaurer Baryt, scheidet

sich aus der Lösung in langen weissen glänzenden Nadeln ab, die unter dem Mikroskop als flache schmale Stäbe mit rechten Winkeln erscheinen. Bei 18° bedürfen die Krystalle 1350 Th. Wasser zur Lösung; die Lösung reagirt neutral. In Weingeist sind die Krystalle sehr schwer löslich, noch schwerer in Aether.

0,2832 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0051 Grm. = 1,8 p.C. Wasser, während bei 150° 0,0166 Grm. = 5,8 p.C. Wasser fortgehen. Demnach verliert das Barytsalz bei 100° nur 1 Mol. = 1,9 p.C., bei 150° 3 Mol. = 5,5 p.C. Wasser.

Es hinterliessen ferner 0,811 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes beim Glühen mit Schwefelsäure 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,7 p.C. Baryum.

Die Formel $C_{14}H_6J_4BaO_8$ verlangt 14,8 p.C. Baryum.

Basisches Barytsalz, $2C_7H_2J_2BaO_3 + 3H_2O$. Lässt man zu einer kalt gesättigten erhitzten Barytlösung eine heiss gesättigte Lösung des neutralen Barytsalzes fliessen, so scheidet sich sofort das basische Salz in kleinen seideglänzenden geschobenen Tafeln ab. Es ist nur äusserst wenig löslich in Wasser, dessenungeachtet reagirt die Lösung stark alkalisch.

0,44 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,0214 Grm. Wasser = 4,86 p.C. und lieferten bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,1842 Grm. schwefelsauren Baryt = 24,62 p.C. Baryum.

Die obige Formel verlangt 4,89 p.C. Wasser und 24,82 p.C. Baryum.

Dijodsalicylsaurer Kalk, $C_{14}H_6J_4CaO_8 + 5H_2O$. Er wurde dargestellt durch Lösen von Dijodsalicylsäure in Weingeist, Zusetzen von in Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Kalk und Kochen zum Verjagen des Weingeists. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in stark glänzenden neutral reagirenden Nadeln aus, die unter dem Mikroskop wie das Barytsalz aussehen, mit dem Unterschiede, dass die Prismen im Verhältniss zur Dicke kürzer erscheinen. Das Salz löst sich in 1160 Th. Wasser von 18° .

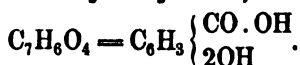
0,6486 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120°

getrocknet 0,064 Grm. = 9,8 p.C. Wasser. Obige Formel verlangt 9,9 p.C. Wasser.

Ferner gaben 0,4454 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes beim Glühen und nachherigem Befeuchten mit kohlen-saurem Ammoniak 0,0466 Grm. kohlensauren Kalk, entspre-chend 4,2 p.C. Calcium.

Die Formel $C_{14}H_6J_4CaO_6$ verlangt 4,8 p.C.

Oxysalicylsäure,



Die Säure wurde nach Lautemann's*) Angabe darge-stellt. Ich löste Monojodsalicylsäure in Kalilauge von 1,38 spec. Gew. und erhitze so lange, bis das anfangs ziemlich heftige Schäumen nachliess, und eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure keine schwerlösliche Monojodsalicylsäure mehr absetzte. Die ganze Masse wurde dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, und die in Freiheit gesetzte Oxysalicylsäure durch wiederholtes Schüt-teln mit Aether extrahirt. Die durch Verdunsten des Aethers erhaltene rohe braune Oxysalicylsäure wurde schliesslich in Wasser gelöst, durch Zusatz von etwas Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt, und durch Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren der angeschossenen Säure ge-reinigt.

Nach Lautemann bildet die Oxysalicylsäure concen-trisch gruppirte, stark glänzende, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Nadeln, die kein Krystallwasser ent-halten, bei 193° schmelzen und bei etwa 210—212° sich zer-setzen unter Bildung von Kohlensäure und Brenzcatechin. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau und bei nach-herigem Zusatz von zweifach kohlensaurem Natron prachtvoll violett gefärbt. Von essigsäurem Blei wird sie mit gelblicher Farbe gefällt. Salpetersaures Silber erzeugt keinen Nieder-schlag, beim Erwärmen tritt aber Reduction des Silbers ein. Für die Analyse geeignete Salze darzustellen gelang Laute-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 311.

mann nicht, da sich die mit Basen vermischte Säure in Berührung mit Luft bald zersetzt.

Die Hypogallussäure, für deren Identität mit der Oxysalicylsäure sich bereits einige Chemiker ausgesprochen, soll, bei 100° getrocknet, nach Matthiessen und Foster*) dieselbe Zusammensetzung haben wie die Oxysalicylsäure. Sie ist nach diesen Forschern in kaltem Wasser mässig löslich, sehr leicht in siedendem, ebenfalls löslich in Weingeist und in Aether. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sich die Säure in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, welche 14,8 p.C. Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht; höher erhitzt schmilzt die Säure und sublimirt, wobei aber leicht Bräunung eintritt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Säure schon in der Kälte reducirt. Mit Kupfervitriol und Kali erwärmt scheidet sie Kupferoxydul ab. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure intensiv blau, auf Zusatz von Ammoniak geht diese Farbe in blutroth über. Salze der Säure konnten wegen leichter Veränderlichkeit nicht dargestellt werden.

Bis auf den Wassergehalt der Hypogallussäure, stimmen die angegebenen Eigenschaften, soweit sie vergleichbar sind, mit denen der Oxysalicylsäure überein. Lautemann's Angaben habe ich noch Folgendes hinzuzufügen:

Die Oxysalicylsäure bedarf 58,7 Th. Wasser von 21° zur Lösung, viel reichlicher ist sie in heissem Wasser löslich. Sie schmilzt bei 183°, nicht bei 193, wie sich wahrscheinlich in Folge eines Druckfehlers in Lautemann's Abhandlung angegeben findet. Die Säure reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, ebenfalls scheidet sie aus einer Lösung von Kupfervitriol, Weinsäure und Kali beim Erwärmen Kupferoxydul ab, und wird die Lösung der Säure mit Eisenchlorid vermischt, so tritt tief blaue Färbung ein, die auf Zusatz von etwas Ammoniak in blutroth übergeht.

So gut auch diese Eigenschaften mit denen der Hypogallussäure übereinzustimmen scheinen, so kann ich beide Säuren doch nicht für identisch halten, denn alle Versuche,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 1, 333.

die ich angestellt habe, um die Oxysalicylsäure mit Krystallwasser zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat und ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass die Oxysalicylsäure unter allen Umständen ohne Krystallwasser anschießt. — Ob die Hypogallussäure eine dritte isomere Säure aus der Reihe der Dioxybenzoësäuren ist, lässt sich nur durch eine neue Untersuchung der Säure ermitteln; meine Erfahrungen darüber werde ich im folgenden Abschnitte (Opinsäure und Isopinsäure) mittheilen.

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, ein Salz der Oxysalicylsäure in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, so habe ich es versucht, den Aethyläther der Säure darzustellen, zumal es einiges Interesse hat, denselben mit dem Aether der isomeren Protocatechusäure (Carbohydrochinonsäure), der von Hesse *) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die weingeistige Lösung der Säure dargestellt worden ist, vergleichen zu können. Ich löste die Oxysalicylsäure in Weingeist von 0,833 spec. Gew., sättigte die Lösung mit Chlorwasserstoff und verdampfte nach 24stündigem Stehen im Wasserbad. Es hinterblieb ein tief braun gefärbter Krystallbrei, der in verdünntem Weingeist gelöst, mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Aether geschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde filtrirt und verdunstet, zuletzt im luftleeren Raume, wobei der Oxysalicylsäureäther in braunen Krystallen zurückblieb. Durch blosses Umkrystallisiren aus Aether, Weingeist oder weingeisthaltigem Wasser war die anhängende färbende Substanz nicht zu entfernen, dies gelang aber durch Auflösen in siedendem Schwefelkohlenstoff, wobei eine braune klebende Substanz grösstentheils zurückblieb. Die rasch filtrirte Lösung setzte während des Erhaltens einen Theil des Aethers in farblosen Krystallen ab, durch Verdunsten des davon abgegossenen Schwefelkohlenstoffs erhält man noch eine Portion unreinen Aethers, der durch Umkrystallisiren gereinigt werden muss. Dreimaliges Umkrystallisiren reicht aus, um ihn völlig rein zu erhalten.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 114, 295.

0,2264 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Verbrennung 0,4918 Grm. Kohlensäure und 0,1124 Grm. Wasser. Dies Resultat stimmt überein mit

der Formel $C_7H_5(C_2H_5)O_4 = C_8H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ 2OH \end{array} \right.$.

		Ber.	Gef.
9 At. Kohlenstoff . . .	108	59,34	59,23
10 „ Wasserstoff . . .	10	5,49	5,51
4 „ Sauerstoff . . .	64	35,17	35,26
	182	100,00	100,00

Der Oxysalicylsäureäther krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen und geruchlosen zu Büscheln vereinigten Blättchen, die, an der Luft getrocknet, über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht verändern und bei 78° schmelzen. Er lässt sich nicht sublimiren. Er ist in Weingeist und Aether sehr leicht löslich, die Krystalle zerfliessen schon, wenn sie mit Aetherdampf in Berührung kommen. In Wasser löst er sich äusserst langsam und erst nachdem er darin allmählich zerflossen ist, in ganz kleiner Menge. Mit Wasser erwärmt, zerfliesst er sogleich zu ölförmigen Tropfen. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt er als braune klebende Masse von eigenthümlichem Geruch zurück. Mit Bleizucker giebt er einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag, Quecksilberchlorid wird davon nicht verändert, neutrales salpetersaures Silberoxyd wird davon augenblicklich in der Kälte reducirt, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braungelb. Fehling'sche Kupferlösung wird von ihm in der Kälte grün gefärbt, beim Erwärmen scheidet er daraus rothes Kupferoxydul ab. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung des Aethers schön dunkelblau gefärbt, die Farbe verschwindet jedoch ganz rasch, indem sie in Gelb übergeht und durch Erwärmen rasch sehr schön braunroth wird.

In der Hoffnung, das Amid der Oxysalicylsäure darzustellen, habe ich den reinen Aether mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung übergossen und während einiger Tage verschlossen stehen gelassen. Es trat rasch Bräunung ein, allmählich wurde die Lösung ganz schwarz, und beim Verdunsten derselben im luftleeren Raum blieb nur eine schwarze huminähnliche Masse zurück.

Ich löste darauf den Oxysalicylsäureäther in absolutem Aether, sättigte mit trockenem Ammoniakgas und stellte das Gefäss einige Tage verschlossen bei Seite. Schon während des Einleitens von Ammoniak trat Trübung ein, es setzten sich besonders im Leitungsrohr kleine farblose Krystalle ab, und nach einigen Tagen fand ich die Wand des Kolbens ganz mit ziemlich langen, dendritisch gruppirten Nadeln überzogen. Diese waren ohne Zweifel das Amid der Oxysalicylsäure, aber es war mir nicht möglich, sie zu analysiren oder näher zu untersuchen, denn kommen die Krystalle auch nur einige Secunden mit der Luft in Berührung, so tritt Zersetzung ein, indem sie zu einem braun gefärbten Oel zerfliessen.

Opinsäure und Isopinsäure.

Nachdem, wie im vorhergehenden Abschnitt mitgetheilt, durch wiederholte Versuche festgestellt war, dass die Oxysalicylsäure stets ohne Krystallwasser anschießt, war zugleich der Beweis geliefert, dass die Hypogallussäure von Matthiessen und Foster eine wesentlich verschiedene Säure sei. Um sie weiter mit der Oxysalicylsäure vergleichen zu können, habe ich sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure dargestellt.

Nach Matthiessen und Foster *) soll man die Hemipinsäure mit Sicherheit und in grosser Menge erhalten, wenn Opiansäure mit einem Ueberschuss sehr starker Kalilauge erhitzt wird; es soll dabei eine Spaltung eintreten, entsprechend der Gleichung:



Ich zweifle nicht daran, dass diese Spaltung eintreten kann, aber sie ist dann wesentlich abhängig von dem Concentrationsgrad der Kalilauge und dem Grad und der Dauer der Erhitzung, worüber Matthiessen und Foster in der citirten Abhandlung nichts angegeben haben. Als ich Opiansäure, nach Wöhler's Verfahren dargestellt, mit Kalilauge von 1,38 spec. Gew. bis zum mässigen Schäumen erhitzte,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 1, 332.

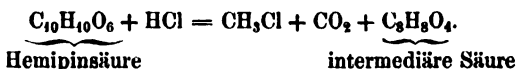
färbte sich die Lösung zuerst citronengelb, später bräunlich-gelb, worauf das Schäumen fast ganz aufhörte. Als dieser Punkt eingetreten war, liess ich erkalten, verdünnte mit Wasser und neutralisirte mit Salzsäure. Darauf wurde zur Extraction des Meconins mit Aether geschüttelt, der aber nichts aufnahm. Es wurde nun mit Salzsäure übersättigt und eine zweite Behandlung mit Aether vorgenommen, um Meconin und Hemipinsäure gleichzeitig auszuziehen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb aber nur ein brauner dickflüssiger Syrup zurück, der zwar stark sauer reagierte, aus dem aber weder Meconin noch Hemipinsäure anschossen. Offenbar war beim Erhitzen der Opiansäure mit Kalilauge eine tiefgreifende Zersetzung eingetreten, und möglicherweise war Hypogallussäure dabei entstanden, denn die wässrige Lösung des Syrups wurde durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt; es gelang mir aber nicht diese Säure in krystallinischer Form zu gewinnen.

Ich stellte darauf die zu meinen Versuchen dienende Hemipinsäure nach den Angaben von Wöhler durch Oxydation von Opiansäure mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure dar.

Nach Matthiessen und Foster *) entsteht die Hypogallussäure, wenn man concentrirte Jodwasserstoffsäure oder auch Chlorwasserstoffsäure längere Zeit auf Hemipinsäure einwirken lässt,



während bei kürzer dauernder Einwirkung eine intermediäre Säure auftreten soll, deren Bildung sie durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diese intermediäre Säure krystallisirt nach Matthiessen und Foster in langen dünnen Prismen ohne Krystallwasser, sie ist sehr schwer löslich in Wasser, schmilzt nicht bei 245° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Um die Bildung dieser Säure zu vermeiden, habe ich bei

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 1, 333 und 2, 378.

meinen ersten Versuchen die Hemipinsäure ziemlich lange mit Jodwasserstoff erhitzt. Bei Anwendung von 2—3 Grm. Säure etwa eine halbe Stunde lang. Hernach wurde die Jodwasserstoffsäure in *sehr* gelinder Wärme oder auch freiwillig über Schwefelsäure und Kalk verdunstet. Das Resultat war aber ungentügend. Die Hypogallussäure scheint sich bei lange dauernder Einwirkung von Jodwasserstoff noch weiter zu zersetzen, denn die Ausbeute fiel *sehr* spärlich aus. Auch als ich den Jodwasserstoff mit Bleiessig zu entfernen suchte, wurde kein günstigeres Resultat erzielt.

Nach mehrfach abgeänderten Versuchen scheint mir folgendes Verfahren zur Darstellung der Hypogallussäure am zweckmässigsten zu sein. Die Hemipinsäure wird in einem Kölbchen mit etwas ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure übergossen und vorsichtig über einer Spirituslampe erwärmt, bis eben eipige Gasblasen sich zu entwickeln beginnen. Dann entfernt man den Kolben vom Feuer und schwenkt ihn, bis die Gasentwicklung aufhört. Dies Erwärmen und Umschwenken hat man so lange zu wiederholen, als sich bei nicht verstärktem Feuer noch Gasblasen entwickeln. Nimmt man jetzt einen Tropfen der Flüssigkeit, verdünnt mit Wasser und setzt etwas Eisenchlorid hinzu, so zeigt die tiefblaue Färbung, dass eine reichliche Menge Hypogallussäure gebildet ist.

Um sie von der Jodwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man mit einer reichlichen Menge Wasser, setzt einen Ueberschuss von Quecksilberoxyd hinzu, und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Nach der Filtration scheidet sich beim Erkalten gewöhnlich noch eine geringe Menge Quecksilberjodid ab, wovon man die Lösung der Säure abgiesst. Zur vollständigen Entfärbung digerirt man endlich mit etwas frisch geglühter reiner Blutkohle, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Bei einer gewissen Concentration schiessen beim Erkalten farblose Prismen an, erst weit später krystallisirt die Säure, welche die Eigenschaften der Hypogallussäure besitzt. Beide Säuren weichen in der Löslichkeit hinreichend von einander ab, um sie durch wiederholte Krystallisation vollständig trennen zu können.

Die zuerst anschliessende Säure hielt ich anfangs für die intermediäre Säure von Matthiessen und Foster. Wie die weitere Untersuchung ergab, weicht sie davon aber nicht nur im Schmelzpunkt und in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, sondern auch in der Zusammensetzung wesentlich ab; sie ist also eine neue Säure, für die ich den Namen Opinsäure vorschlage.

Die *Opinsäure* krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen von ungefähr 1 Cm. Länge, unter Umständen auch in dünnen Tafeln. Die Krystalle werden beim Aufbewahren an der Luft allmählich citronengelb, sie lösen sich, besonders beim Erhitzen, reichlich in Wasser, ebenfalls in Weingeist, während sie von Aether nur spurweise gelöst werden. Die Lösungen reagiren stark sauer, indess scheint sich die Säure mit Quecksilberoxyd nicht verbinden zu können. Vermischt man die Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so beobachtet man keine Abscheidung von Silber, erst nach längerem Stehen entsteht allmählich ein grauer pulveriger Silberniederschlag. Setzt man die Säure zu einer alkalischen Lösung von weinsäurem Kupferoxyd, so beobachtet man beim Erhitzen keine Reduktion von Kupferoxydul. Durch Eisenchlorid wird die Lösung prachtvoll bla (bläulich violett) gefärbt.

Die lufttrockene Opinsäure verändert ihr Gewicht nicht über Schwefelsäure, während sie bei 100° bedeutende Gewichtsabnahme zeigt. Erhitzt man sie höher, so verwandelt sie sich schon bei 105° in eine milchweisse zähe Masse, ohne aber wirkliche Schmelzung zu zeigen. Erst bei 148° schmilzt sie zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit zusammen, während gleichzeitig schwache Sublimation stattfindet. Verbrennt man sie auf Platinblech, so entwickelt sie einen höchst angenehmen Vanillegeruch, der, wenn die Säure nur bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird, nicht wahrgenommen wird.

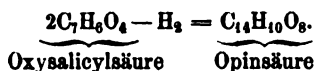
0,2546 Grm. lufttrockene Opinsäure verloren bei Luftabschluss auf 100° erhitzt 0,0386 Grm. = 15,16 p.C. Wasser, und gaben bei der Elementaranalyse 0,434 Grm. Kohlensäure und 0,0624 Grm. Wasser; im Ganzen also 0,0386 + 0,0624 = 0,101 Grm. Wasser.

Aus diesen Verhältnissen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung der lufttrockenen Säure:

		Ber.	Gef.
14 At. Kohlenstoff . . .	168	46,67	46,49
16 „ Wasserstoff . . .	16	4,44	4,41
11 „ Sauerstoff . . .	176	48,89	49,10
	360	100,00	100,00

Nach der obigen Bestimmung verlor die Säure bei 100° 15,16 p.C. Wasser, während 3 Mol. Wasser genau 15 p.C. betragen würden. Wir gelangen also zu folgender Formel für die lufttrockene Opinsäure: $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$.

Vergleichen wir diese Formel mit der der Oxysalicylsäure, die Matthiessen und Foster auch für die Hypogallussäure angenommen haben, so ergibt sich folgendes Verhältniss:



Leider reichte die Ausbeute an Opinsäure nur aus, um ihre Eigenschaften und die Zusammensetzung festzustellen; mit dem Studium ihrer Salze und ihrer Spaltungsproducte werde ich mich beschäftigen, sobald mir neues Material zur Verfügung steht.

Wird die Mutterlauge, welche bei der Darstellung der Opinsäure gewonnen ist, weiter verdunstet, so schießt erst bei bedeutender Concentration eine zweite Säure gewöhnlich in Warzen an, welche die Eigenschaften der Hypogallussäure besitzt, deren Lösung namentlich durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt wird.

Matthiessen und Foster gaben der lufttrockenen Säure die Formel, $C_7H_6O_4 + \frac{3}{2}H_2O$, welcher ein Wassergehalt von 14,92 p.C. entspricht, der bei 100° entweicht. Meine Versuche führten zu dem gleichen Wassergehalt, bei anhaltendem Erhitzen auf 100° wird die Gewichtsabnahme aber grösser, sie kann auf 16 p.C. und sogar noch etwas höher steigen, wie mir scheint ein deutliches Zeichen, dass sich die Säure bei 100° allmählich zersetzt. Ich habe deshalb die bei 100° getrocknete Säure nicht analysirt, zumal da ich fand, dass die lufttrockene Säure über Schwefelsäure sehr bald $\frac{2}{3}$

ihres Wassergehaltes verliert, während das letzte $\frac{1}{3}$ weit fester gebunden ist.

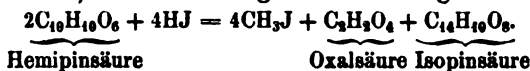
0,3436 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0,6518 Grm. Kohlensäure und 0,1171 Grm. Wasser übereinstimmend mit der Formel: $C_{14}H_{12}O_9$.

		Ber.	Gef.
14 At. Kohlenstoff . . .	168	51,85	51,74
12 „ Wasserstoff . . .	12	3,71	3,79
9 „ Sauerstoff . . .	144	44,44	44,47
	324	100,00	100,00

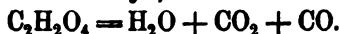
0,402 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure verloren ferner bei 100^0 0,026 Grm. = 6,47 p.C. an Gewicht, während der Formel, $C_{14}H_{10}O_8 + H_2O$, ein Wasserverlust von 5,6 p.C. entspricht.

Die lufttrockene Säure endlich enthält 3 Mol. Wasser oder .15 p.C., was mit den Versuchen nahe übereinstimmt. Ihre Formel ist: $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$.

Die sogenannte Hypogallussäure hat also eine von der Oxysalicylsäure wesentlich abweichende Zusammensetzung, sie enthält weniger Wasserstoff wie diese, und da somit die von Matthiessen und Foster vermuthete Beziehung zwischen Hypogallussäure und Gallussäure dahinfällt, so kann auch der Name nicht wohl beibehalten werden. Die Säure ist der Opinsäure isomer, ich nenne sie deshalb *Isopinsäure*. Ihre Bildung aus der Hemipinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff, erklärt die folgende Gleichung:



Die bei der Darstellung der Säure beobachtete Kohlensäureentwicklung rührt her von einer weiteren Zersetzung der Oxalsäure. Ich habe mich durch einen directen Versuch davon überzeugt, dass diese Säure beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in gleicher Weise zersetzt wird, wie durch concentrirte Schwefelsäure, sie zerfällt in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd,



Die Isopinsäure unterscheidet sich von der Opinsäure nicht nur durch ihre Krystallform, durch ihre Löslichkeit in

Wasser und ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, sondern wesentlich durch die Art, wie das Krystallwasser gebunden ist. Während die Opinsäure ihr Gewicht über Schwefelsäure nicht verändert, verliert die Isopinsäure sehr bald $\frac{2}{3}$ von ihrem Wassergehalt.

Die Isopinsäure ist leicht löslich in Wasser, ebenfalls leicht löslich in Weingeist, während sie von reinem Aether nur wenig gelöst wird. Die Lösungen reagiren stark sauer. In der Regel krystallisirt sie in Warzen, die aus zarten Nadeln verwebt sind, seltener findet man die Nadeln grösser und kammartig verwachsen, dann gestreckte Tafeln mit zackigen Rändern darstellend, oder auch in platte geschobene Tafeln übergehend. Niemals habe ich sie in grösseren gut ausgebildeten Prismen wie die Opinsäure erhalten. Beim Umkrystallisiren zeigt sie grosse Neigung zu effloresciren und der Theil, welcher sich an der Schalenwand in die Höhe gezogen hat, wird dabei leicht braun. Die Lösung wird selbst bei grosser Verdünnung durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, und wendet man einen Ueberschuss von Eisenchlorid an, so wird sie braun. Wird die Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat vermischt, so erfolgt sofort Reduction, und Silber scheidet sich in Form eines grauen Pulvers ab, ebenfalls wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, wenn man die Säure zu einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Kali bringt und erwärmt. Ueberhaupt ist die Veränderlichkeit der Säure sehr gross, vorzüglich in Berührung mit Basen. Es ist mir deshalb noch nicht gelungen, Salze von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Wird die bei 100° getrocknete Säure weiter in einem Glasröhrchen erhitzt, so beobachtet man bei 130° Anfang von Sublimation, bei 135° wird sie weich und bei 144° fängt sie an den Rändern an zu schmelzen, ein wirkliches Zerfliessen findet aber erst bei 148° statt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die lufttrockene Säure, nur nimmt man bei dieser schon einige Grade über 100° das sonst erst bei 135° stattfindende Erweichen wahr. Beim Verbrennen auf Platinblech entwickelt die Isopinsäure denselben angenehmen Geruch wie die Opinsäure.

Opinsäure und Isopinsäure haben also den gleichen oder doch nahezu gleichen Schmelzpunkt. Dies führte mich zu der Vermuthung, dass beide Säuren in einander übergehen könnten, und ich prüfte deshalb die einige Zeit geschmolzenen Säuren auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Dabei stellte es sich heraus, dass die Lösung der geschmolzenen Opinsäure lila gefärbt wird, ebenso wie die nicht geschmolzene Säure; die der geschmolzenen Isopinsäure dagegen wird durch Eisenchlorid nicht mehr blau, aber ebensowenig lila, sondern rein grün. Daraus ergibt sich allerdings, dass die Isopinsäure beim längeren Schmelzen eine Veränderung erleidet, vielleicht unter Abspaltung von Kohlensäure; eine Umwandlung in Opinsäure findet dagegen nicht statt.

Ueberblicken wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung und vergleichen wir zunächst die Salze der Jodsalicylsäuren mit denen der isomeren Jodparaoxybenzoësäuren, so stossen wir auf grosse und auffallende Verschiedenheiten. Nicht allein zeigen die jodparaoxybenzoësauren Salze fast durchweg einen grösseren Krystallwassergehalt wie die entsprechenden jodsalicylsauren Salze, sondern wir treffen auf einen viel wesentlicheren Unterschied bei Vergleichung der basischen Eigenschaften jener Säuren.

Monojodsalicylsäure und Dijodsalicylsäure vermögen nur 1 Aeq. Kohlensäure aus den Carbonaten auszutreiben und bilden durch Vertretung eines Wasserstoffatoms durch basenbildende Metalle völlig neutral reagirende Salze, während durch Vertretung zweier Wasserstoffatome basische, stark alkalisch reagirende Salze entstehen. Die jodirten Säuren besitzen also noch ganz den Charakter der Salicylsäure von der sie abstammen, sie sind zweiatomige einbasische Säuren.

Monojodparaoxybenzoësäure und Dijodparaoxybenzoësäure sind dagegen nach den Untersuchungen von Peltzer*) deutlich ausgesprochene zweibasische Säuren, sie können 2 Aeq. (1 Mol.) Kohlensäure aus den Carbonaten austreiben und nach Peltzer's Angabe bei dem Natronsalz der Mono-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 287.

jodparaoxybenzoësäure reagiren die Salze erst dann neutral, wenn zwei Wasserstoffatome durch basenbildende Metalle vertreten sind, während bei Vertretung von nur einem Wasserstoffatom sauer reagirende Salze resultiren.

Diese höchst auffallende Verschiedenheit darf nicht ausser Acht gelassen werden, wenn man die chemische Constitution der isomeren Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zu erklären sucht; ehe dieses aber mit Erfolg geschehen kann, scheint mir eine Untersuchung und Vergleichung der von der Oxybenzoësäure sich ableitenden jodirten Säuren unerlässlich zu sein.

Es hat sich ferner aus der vorliegenden Untersuchung herausgestellt, dass Hypogallussäure und Oxysalicylsäure nicht nur nicht identisch, sondern nicht einmal isomer sind. Demnach kennen wir aus der Reihe der Dioxybenzoësäuren gegenwärtig nur zwei, Oxysalicylsäure und Protocatechusäure (Dioxybenzoësäure, Carbohydrochinonsäure).

Was die Hypogallussäure anbetrifft, so tritt dieselbe in zwei Modificationen auf, die ich Opinsäure und Isopinsäure genannt habe, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass die Beziehungen, welche Matthiessen und Foster zwischen dieser Säure und der Gallussäure vermutheten, nicht vorhanden sind. Opinsäure und Isopinsäure enthalten 1 At. Wasserstoff weniger als die Oxysalicylsäure und es ergab sich daraus die Formel: $C_{14}H_{10}O_8$. Wahrscheinlich werden diese Säuren in derselben Beziehung zum Diphenyl stehen, wie die Oxysalicylsäure und Protocatechusäure zum Benzol. Um hierüber Klarheit zu erlangen, ist zunächst das Studium der Salze und der einfacheren Spaltungsproducte jener Säuren unerlässlich. Ich hoffe, dass es mir meine Zeit erlauben wird, die Untersuchung bald nach dieser Richtung vervollständigen zu können.

XIX.

Ueber den Meteoriten von Krähenberg.

Von

G. vom Rath in Bonn.

(Aus Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 187, 328.)

Am 5. Mai 1869 gegen 6 Uhr Abends, stürzte in der Nähe des Dorfs Krähenberg, zwischen Landstuhl und Zweibrücken, in der bayerischen Pfalz, ein Stein vom Himmel herab. Der Niederfall soll nach der Angabe von Augenzeugen aus einer kleinen Wolke, mit einer einem Donnerschlage ähnlichen Detonation erfolgt sein. Zwei Knaben, welche den Stein in ein Ackerfeld fallen sahen, eilten sogleich zur Stelle und gruben denselben aus dem etwa drei bis vier Fuss tiefen, fast senkrechten Loche hervor, welches er im Niederfallen gebildet hatte. Der Meteorit war noch warm, doch nicht heiss, als ihn die Knaben hervorwühlten und ins Dorf brachten. Hier wurde derselbe von dem Besitzer des Ackers und anderen zunächst als ein unheimlicher Gegenstand betrachtet, und die Annahme verweigert. So blieb der Stein einige Tage im Hause des Schullehrers, während welcher Zeit der Werth des seltenen Projektils den Bauern so gut bekannt wurde, dass es, wie man sagt, der Androhung von Gewalt bedurfte, als die Behörde den Stein zunächst nach Speier bringen liess, woselbst er sich noch befindet.

Im Gegensatze zu den Fällen von Pultusk *) (30. Januar 1868) und Aerno bei Hessle, Schweden (1. Jan. 1869), welche ganze Steinregen zur Erde schleuderten, fiel zu Krähenberg nur ein einziger Stein, also ähnlich wie zu Linum (5. Sept. 1854) und anderen Orten.

Dass der Krähenberger Meteorit einen einzelnen planetarischen Körper bildete, verräth sich auch durch seine Gestalt, welche die eines abgeplatteten Sphäroïds (oder einer dicken Scheibe) ist. Dasselbe besitzt eine mehr ebene Basis

*) Vergl. „die Meteoriten von Pultusk“ von G. vom Rath, in der Festschrift der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, p. 135—161. Bonn bei Marcus, 1868.

oder Rückenseite und eine gewölbte Ober- oder Brust- (Stoss-) seite. Der Scheitel dieser Wölbung liegt nicht central, sondern etwas excentrisch. Der Umriss der Basis des Meteorits ist eine Ellipse, deren im Allgemeinen ziemlich regelmässig gerundete Peripherie nur an einer Seite durch Brüche verletzt ist. Der grosse Durchmesser der elliptischen Basis misst 29 Cm., der kleine 22 Cm.; die Dicke des Steins oder die Höhe des Scheitels über der Basis beträgt 15 bis 17 Cm.; das Gewicht wird auf etwa 30 Pfund angegeben, nachdem ein Zehntel der Masse abgeschlagen wurde. Eine besondere Merkwürdigkeit dieses Meteoriten besteht in den zahlreichen furchenähnlichen Löchern, welche sich vielfach zu Rinnen verlängern oder an einander reihen, und dicht gedrängt von dem mehr glattflächigen hohen Scheitel nach dem peripherischen Rande ausstrahlen. Die Tiefe dieser Furchen oder Rinnen, welche durch meist nur schmale Rücken getrennt werden, beträgt bis 8 Mm. Diese merkwürdige, auf die Brustseite beschränkte, Oberflächenbeschaffenheit des Steins, wenn gleich ihre Schilderung an die bekannten Schmelzgeräthe erinnert, betrifft den Körper des Meteoriten selbst und erklärt sich nicht wie jene feinen linearen Wülste der geschmolzenen Oberfläche durch die schnelle Bewegung des Meteoriten. Derselbe ist mit Ausnahme einiger Bruchflächen des Randes, welche theils beim Niederfallen, theils durch Abschlagen entstanden, vollständig mit einer schwarzen, ungefähr $\frac{1}{2}$ Mm. dicken Schmelzrinde bedeckt. Sie ist zuweilen fast schaumig aufgebläht, etwas dicker als auf den Pultusker Steinen, und verräth eine mehr gleichartige Schmelzung der Oberfläche als bei letzteren. So kann man durch genaue Betrachtung und Vergleichung der schwarzen Oberflächen schon erkennen, dass der pfälzische Stein viel weniger gediegen Eisen enthält als die polnischen. Die Schmelzrinde ist nicht völlig gleichartig, indem sich ausser der vorherrschenden schwarzen, auch röthlich braune Färbung zeigt. Diese Verschiedenheit im Farbentone der Rinde, welche auch bei den pultusker Meteoriten sich findet, deutet auf eine verschiedene Intensität der auf die Oberfläche wirkenden Schmelzhitze, welche durch die wechselnde Lage des Steins in seiner tellurischen Bahn sich

auf den verschiedenen Seiten desselben ungleich äussern musste.

Die obigen Mittheilungen über den Fall und die allgemeine Form des Steins verdanke ich den gefälligen Aeusserungen der Herren Siegmund und Dr. Weiss, von denen der erstere den Meteoriten noch am Fallorte, letzterer in Speier sah. Beide Herren hatten die Güte, mir sowohl die von ihnen gefertigten Zeichnungen des Steins zu zeigen, als auch einige kleine Fragmente desselben zur mineralogischen und chemischen Untersuchung mitzutheilen. Ein etwas grösseres Stück, welches die eigenthümlich furchige Beschaffenheit der mit schwarzem Schmelz bedeckten Oberfläche deutlich zeigt, gelangte in den Besitz des Herrn Dr. Krantz, welcher dasselbe in der Pflingstversammlung des naturhistorischen Vereins für Rheinland-Westphalen zu Hamm vorzeigte.

Der Krähenberger Meteorit gehört zu der häufigsten Abtheilung der Steinmeteoriten, den Chondriten G. Rose's, welche in einer vorzugsweise aus Magnesiasilicaten bestehenden Steinmasse, Körnchen von Nickeleisen enthalten und besonders durch kleine Kugeln, welche sich aus der Grundmasse herauslösen, charakterisirt sind. Bekanntlich besitzen manche Chondrite oder wenigstens einzelne Theile derselben einen wahrhaft oder scheinbar breccienartigen Charakter. So stellte die Fig. 9, Taf. IV in der oben citirten, den Pultusker Meteoriten gewidmeten Arbeit ein ausgezeichnetes Beispiel einer Pseudobreccie dar. Krähenberg lässt hingegen wirkliche dunkle Einschlüsse in einer mehr lichten Grundmasse wahrnehmen, wie ich es besonders deutlich an einem im Besitze des Herrn Dr. Weiss befindlichen Fragmente wahrnahm. Es zeigt sich folgender wesentlicher Unterschied zwischen den Chondriten und den plutonisch-vulkanischen Gesteinen, die sei es mit blossem Auge oder erst mit Hülfe des Mikroskops erkennbaren krystallinischen Gemengtheile der letzteren haben sich in und aus dem Gesteinsmagma gebildet oder vergrössert. Sie sind zuweilen unmittelbar verbunden, häufiger durch Steinmutterlauge, welche auch (wie Prof. Zirkel nachgewiesen) in den verschiedenen krystalli-

sirten Gemengtheilen des Gesteins eingeschlossen ist. Die Chondrite stellen sich hingegen wesentlich als Agglomerate dar. Je genauer man diese räthselhaften Steine mit der Lupe untersucht, um krystallinische Gemengtheile zu erfassen und zu bestimmen, um so mehr muss man sich überzeugen, dass die Hauptmasse des Steins aus kleinen und kleinsten sphärischen Körnchen agglomerirt ist. Dies bewahrheitet sich auch unter dem Mikroskop bei Untersuchung der übrigens nur schwierig herzustellenden, durchscheinenden Plättchen. An einer überaus dünnen, von dem Optiker Herrn Möller in Giessen verfertigten (von der grossen Geschicklichkeit des Künstlers in ähnlichen Arbeiten rühmliches Zeugniß ablegenden) Pultusker Platte, welche mir durch Herrn Prof. Buchner verehrt wurde, bemerkt man vortrefflich, dass der Stein nicht aus in einander gefügten Krystallen, sondern in seiner Hauptmasse aus allerkleinsten, neben einander liegenden runden Körnchen besteht. Auch diese sind krystallinisch, denn sie geben lebhaft Farben bei Anwendung von polarisirtem Lichte. Zwischen diesen sphärischen Bildungen fehlen grössere krystallinische Partien nicht, doch auch diese zeigen stets Neigung zu gerundeten Umrissen, selten geradlinige Umgränzung. So erläutert die mikroskopische Betrachtung die befremdliche Thatsache, dass man in den Chondriten, welche doch zum grossen Theile aus Olivin bestehen, selten, ja beinahe nie einen wohlausgebildeten Krystall dieses doch so leicht krystallisirbaren Minerals wahrnimmt. Jener Unterschied in der Structur zwischen Chondriten und tellurischen Gesteinen scheint die Ansicht des hochverdienten Herrn von Haidinger über diese kosmischen Körper durchaus zu bestätigen. Auf den lichtgrauen Bruchflächen des Krähenberger Steins bemerkt man zahlreiche in allen Richtungen ziehende zuweilen zu einem Maschenwerke verbundene feine schwarze Linien. Es scheinen Spalten zu sein, welche wenigstens zum Theil beim Eintritt des Meteors in die Erdatmosphäre sich bildeten und mit der schmelzenden Substanz der Rinde erfüllt wurden, wie dies von v. Reichenbach (Ann. d. Phys. u. Chem. 125, 309) ausführlich dargelegt wurde. Ausser diesen Schmelzlinien schwärmen im Steine gekrümmte schmale

Gänge anderer Art umher, Adern von Nickeleisen. Bei Beschreibung der Pultusker Steine erwähnte ich der zahlreichen Eisenspiegel oder Harnische, welche in den verschiedensten Richtungen jene Steine durchsetzen und zu Ablösungen Veranlassung bieten. Während aber zu Pultusk die Spiegel nur mit feinsten, kaum zu einer zusammenhängenden Lamelle verschmolzenen Eisenfitterchen bedeckt sind, erscheinen bei Krähenberg gangähnliche Partien von bestimmbarer Dicke mit Nickeleisen erfüllt. Eine solche über drei Zoll lange, wenig gekrümmte $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Mm. dicke Eisenader beobachtete Herr Siegmund auf einer Bruchfläche des Hauptsteins. Ausserdem kommen auch Eisenspiegel wie bei Pultusk vor. Die Masse des Krähenberger Steins ist auf dem Bruche zwar sehr ähnlich derjenigen der Pultusker Meteoriten, doch weniger feinkörnig, auch bieten sich in Bezug auf die erkennbaren Gemengtheile einige Verschiedenheiten dar. Man unterscheidet Nickeleisen, Magnetkies, die eigenthümlichen für die Chondrite so bezeichnenden Kugeln, Olivin, Chromeisen, welche Gemengtheile in einer sphärolithischen Grundmasse, gebildet aus weissen und grauen Körnern liegen.

Das Nickeleisen in unregelmässig gefalteten, etwas zackigen (doch bei weitem nicht in dem Maasse zackig verästelt wie bei Pultusk), metallisch glänzenden Partien ist nur in spärlicher Menge vorhanden. Es findet sich auch den gleich zu erwähnenden Körnern des Magnetkieses innig beigemischt. Um das Nickeleisen sowohl in Bezug auf seine relative Menge im Gesteine als auch in Hinsicht seiner Mischung zu bestimmen, wurden aus etwa 5 Grm. Meteoritenpulver die magnetischen Theile sorgsam ausgesucht. Das unmagnetische Pulver, nachdem es feiner zerrieben, wurde nochmals mit dem Magneten behandelt, und das dem Magneten Gefolgte möglichst von den anhaftenden Silicattheilen befreit. Diese auf mechanischem Wege nicht weiter zu scheidende Masse wurde nun mit Königswasser behandelt, wobei sich ein Theil des Schwefels, vom Magnetkiese herrührend, gediegen ausschied, ein anderer durch Chlorbaryum abgeschieden wurde. Es musste dann die geringe Menge der gelösten Kieselsäure nach Abdampfen der sauren Flüssigkeit bestimmt, ferner die

Magnesia des zersetzten Silicats gewogen, endlich die Menge des Eisenoxyduls, welche theils mit der gelösten, theils mit der beim unlöslichen Rückstand verbleibenden (durch alkalische Lauge ausziehbaren) Kieselsäure verbunden war, berechnet werden, was auf Grund einer Analyse der unmagnetischen Silicattheile geschah. Dieser umständliche Weg war nöthig, weil mir hier nicht, wie bei den Pultuskern, grössere reine Nickeleisenkörner zur Verfügung standen. So ergab sich die Menge des Nickeleisens im Krähenberger Steine = 3,5 p.C.; die Silicate nebst Magnetkies und Chromeisen betragen 96,5 p.C. Die relative Menge des Nickeleisens ist demnach viel geringer als bei Pultusk, wo es zu 10—15 p.C. bestimmt wurde, aber weit nickelreicher, denn die Legirung des Krähenberger Meteoriten besteht aus

Eisen	84,7
Nickel	15,3
	100,00

Wollte man diese Legirung als eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen ansehen, so würde sie sich am meisten der Formel Fe_2Ni nähern, welche Eisen 82,7, Nickel 17,3 verlangt. Das Nickeleisen des Krähenberger Steins gehört demnach zu den nickelreicheren, und ist in dieser Hinsicht den entsprechenden Verbindungen der Meteoriten von Kakova (19. Mai 1858), Insel Oesel (29. April 1855) u. a. zu vergleichen. Die geringe Menge des Nickeleisens bestätigt sich durch das relativ geringe Gewicht unseres Steins. Ein rindenloses Stückchen, absolutes Gewicht 2,604 Grm. (welches später mit andern zur Analyse verwandt wurde), zeigte das spec. Gew. 3,4975 bei 18° C. Kleine Bruchstücke mit vieler Schmelzrinde ergaben ein Gewicht von nur 3,449 (bei 20° C.). Es bestätigt sich demnach hier das Resultat der Wägungen überrindeter pultusker Steine, dass nämlich die Schmelzrinde leichter ist als die steinige Masse des Innern. Das höhere spec. Gew. von Pultusk = 3,725 (bei 15½° C.) entspricht also dem etwa dreifach grösseren Nickeleisengehalt der polnischen Steine*).

*) Ein nahe gleiches Gewicht wie die Pultusker besitzen die Steine von Aerno bei Hesse; ein kleiner fast ganz umrindeter Stein, welchen

In reichlicherer Menge als Nickeleisen ist Magnetkies vorhanden; er bildet unregelmässig gestaltete Körner von speisgelber Farbe, gewöhnlich 1 bis 2 Mm. gross. Im Hauptsteine sollen indess einzelne weit grössere Körner zu beobachten sein. Diese gelben, metallisch glänzenden Körner werden vom Magneten meist nicht angezogen; geschieht es, so umschliessen sie kleine Partien von Nickeleisen. Dass wir es hier mit Magnetkies und nicht mit Troilit zu thun haben, geht aus dem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure hervor. Indem sich nämlich in reichlicher Menge Schwefelwasserstoff entwickelt, wird eine kleine Menge des Schwefels gediegen abgeschieden. In besonderer Analyse wurde die Menge des Schwefels bestimmt = 2,16 p.C., welche einem Gehalte an Magnetkies = 5,52 p.C. entspricht; bedeutend höher als die Menge dieser Schwefelverbindung in Pultusk, welche im Mittel aus drei Proben 3,87 p.C. des ganzen Steins betrug. Der von Rammelsberg untersuchte Stein von Kleinwenden (16. Sept. 1843) enthält eine fast genau gleiche Menge der Schwefelverbindung, bei einem weit höheren Gehalt an Nickeleisen, wie Krähenberg. Zerreibt man unsern graulichweissen Stein, so erhält man schnell ein graues Pulver, welches seine Farbe dem äusserst fein zertheilten Schwefel-eisen verdankt.

Die dunkeln Kugeln, eines der wesentlichen Kennzeichen der Chondrite, sind bei Krähenberg sehr deutlich und zahlreich, namentlich im Vergleiche zu Pultusk. Sie sind dunkelgrau bis schwarz, bis 2 Mm. gross, lösen sich leicht aus der Grundmasse unter Hinterlassung eines etwas rauhfächigen Eindrucks. Die Oberfläche der dunkeln Kugeln wird zuweilen durch eine äusserst feine, sich leicht ablösende weisse Hülle gebildet. Ausser den Kugeln bemerkt man auch wohl unregelmässig gerundete dunkle Körner und Kugelsegmente, welche wie jene eine, wenngleich nur unvollkommene, Faserzusammensetzung besitzen. Die noch nicht genügend gelöste Frage nach der chemischen Mischung der Kugeln würde bei der Häufigkeit dieser sphärischen Bildungen in mir Herr Nordenskjöld verehrte, ergab das spec. Gew. 3,659 (bei 20° C.).

Krähenberg leicht zu beantworten gewesen sein, wenn ein etwas grösseres Stück zur Verfügung gestanden hätte.

Gelblichweisse Körner, bis zur Grösse von 1 Mm. liegen zahlreich im Stein und sind mit grosser Wahrscheinlichkeit für Olivin zu halten; sie zeigen indess nur Andeutungen krystallinischer Umgrenzung und besitzen meist gerundete Oberflächen. Häufiger als bei Pultusk sind kleine schwarze Chromeisensteinkörner, an denen man unter dem Mikroskope oktaëdrische Formen zu erkennen glaubt.

Die Hauptmasse des Steins, von welcher die genannten Gemengtheile umschlossen sind, stellt sich unter dem Mikroskop aus fast unendlich kleinen weissen, krystallinischen Körnchen dar. Sie sind weiss, lebhaft glänzend von Fettglanz, zeigen Farben bei Anwendung von polarisirtem Lichte. In Säuren unlöslich, bestehen sie wesentlich aus einem Magnesiumsilicat, reicher an Kieselsäure als der Olivin. Neben der weissen, krystallinisch-körnigen Masse bemerkt man auch eine lichtgraue Substanz, welche Anlage zu sphärolithischer Bildung besitzt. Wie die dunkeln Kugeln, zeigen auch zuweilen die grauen Partien eine faserige Zusammensetzung. Bei Untersuchung mittelst des Mikroskops fand ich als seltenere Gemengtheile noch andere, leider nicht bestimmbare Mineralkörper: ein ausserordentlich kleines purpurrothes Krystallflächchen, mehrere intensiv gelbe Körnchen mit deutlichen Kryställchen; ausserdem einige lichtgelbe langprismatische Formen. Endlich bleiben als Vorkommnisse im Krähenberger Steine noch zu erwähnen, einzelne bis $\frac{1}{2}$ Mm. grosse Körnchen von rother Farbe, muschligem Bruche, durchscheinend. Ich fand dieselben theils isolirt in der lichtgrauen Steinmasse, theils in unmittelbarer Berührung mit Magnetkies. Diese rothe Substanz ist mit Wahrscheinlichkeit für ein Zersetzungsproduct des Schwefeleisens, dem *Caput mortuum* ähnlich, zu halten. Die unmagnetischen Theile des Krähenberger Meteoriten, nämlich die Silicate, der Magnetkies, das Chromeisen (96,5 p.C. des Ganzen) zeigten als feines Pulver bei 20° C. gewogen, das spec. Gew. 3,446, demnach sind sie schwerer als die unmagnetischen Theile der Pultusker Steine (= 3,344). Die grössere Schwere der Silicate hängt mit dem

höheren Eisen-, geringerem Magnesiagehalte von Krähenberg, im Vergleiche mit Pultusk zusammen.

Die Zusammensetzung der magnetischen Theile, zufolge einer durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron ausgeführten Analyse, ergab sich (zur Vergleichung sei es gestattet, die Mischung der unmagnetischen Theile von Pultusk hier nochmals mitzuthellen):

		Krähenberg	Pultusk	
	Chrom-eisen	0,94	0,34	
Magnetkies	{	Schwefel	2,25	2,14
		Eisen	3,47	3,29
	Kiesel-säure	43,29	46,17	
	Thonerde	0,63	1,20	
	Magnesia	25,32	29,53	
	Kalkerde	2,01	0,31	
	Eisenoxydul	21,06	15,25	
	Manganoxydul	Spur	0,54	
	Natron (Verlust)	1,03	1,46	
		100,00	100,23	

Nach Abzug von Chrom-eisen und Magnetkies ergibt sich die procentische Mischung der Silicate von Krähenberg:

Kiesel-säure	46,37	Ox. = 24,73
Thonerde	0,67	0,32
Magnesia	27,13	10,85
Kalkerde	2,15	0,61
Eisenoxydul	22,56	5,01
Natron	1,12	0,29
	100,00	

Die Summen derjenigen Sauerstoffmengen, welche wir in den sämmtlichen Basen annehmen können, verhält sich zum Sauerstoff der Kiesel-säure wie 1 : 1,448, welches Verhältniss bei Pultusk = 1 : 1,507 beträgt.

Die Zusammensetzung der unmagnetischen Theile beider Meteoriten ist demnach nicht wesentlich verschieden, was auch das mineralogische Ansehen erwarten liess. Mit Erstaunen erfüllt uns wohl die Aehnlichkeit der Gesteine ferner Weltgegenden, hier aber sehen wir bei verschiedenen planetarischen Körpern eine ähnliche chemische Mischung und eine bis ins Kleinste sich erstreckende Analogie des äusseren Ansehens und der Structur. Die Analyse (welche sich leider bei der Spärlichkeit des zu meiner Verfügung stehenden Ma-

terials auf den Nachweis von Phosphor und Kobalt nicht erstrecken konnte, die Abwesenheit von Kupfer und Zink wurde constatirt) in Verbindung mit der mineralogischen Untersuchung beweist, dass als wesentlicher Gemengtheil der Grundmasse ausser Olivin noch ein anderes kieselsäurereicheres Magnesiumsilicat vorhanden sein müsse. Ob dies die Mischung des Enstatits, MgO, SiO_2 , oder des Shepardits, $2MgO, 3SiO_2$, besitze, oder ob (was durch Unterscheidung weisser und grauer Theile in der Grundmasse wahrscheinlich wird) diese beiden Silicate neben dem Olivin vorhanden sind, muss leider noch unentschieden bleiben. Was den Gehalt der Chondrite an Kalk- und Thonerde betrifft, so hat man denselben wohl einer Beimengung von Anorthit oder Labrador zugeschrieben. Diese Deutung ist indess für Krähenberg unzulässig, wie daraus hervorgeht, dass Kalk- und Thonerde dem unlöslichen Antheile angehören und nur in sehr geringer Menge selbst durch wiederholte Behandlung mit Säuren sich ausziehen lassen. 0,707 Grm. unmagnetische Theile, welche zur Bestimmung des Schwefels gedient hatten und zu dem Zwecke mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt, dann nochmals mit Königswasser erhitzt worden waren, gaben in Lösung: Thonerde 0,14 p.C., Kalkerde 0,56, Magnesia 11,7, Eisenoxydul 21,2 p.C. (letztere Bestimmung nach Abzug der mit dem Schwefel verbundenen Eisenmenge). Thon- und Kalkerde müssen demnach einer äusserst schwerlöslichen Silicatverbindung angehören.

Als Ergänzung der oben citirten Arbeit über die Pultusker Meteoriten erlaube ich mir folgende Thatfachen mitzutheilen. Hr. Dr. Petersen in Frankfurt a. M. prüfte dieselben auf einen Gehalt an Kobalt und hatte die Güte, mir zu berichten, dass er das aus essigsaurer Lösung niedergeschlagene Schwefelnickel abgeröstet und damit eine Boraxperle erblasen habe. Dieselbe zeigte die Färbung des schwach kobalthaltigen Nickels. „Doch dürfte das Kobalt nur bei Anwendung grösserer Mengen zu bestimmen sein*.“

*) Vergl. Werther: Analyse des Meteorits von Pultusk; dies. Journ. 105, 1. (D. Red.)

XX.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Turmaline.

Von

C. Rammelsberg.

(Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1869, p. 604.)

In einer früheren Arbeit über denselben Gegenstand (dies. Journ. 51, 177) habe ich den Versuch gemacht, die Constitution einer grossen und wichtigen Mineralgruppe zu erforschen, einer durch das Auftreten der Borsäure vor allen anderen ausgezeichneten Reihe, an deren analytischer Untersuchung sich alle Früheren bis zu Chr. Gmelin mit wenig Erfolg versucht hatten. Angesichts der ungewöhnlichen Schwierigkeiten, welche die Natur und die grosse Zahl der Bestandtheile der Turmaline bei der Analyse darbieten, glaubte ich nicht den gewöhnlichen Weg einschlagen zu dürfen, der darin besteht, dass man *einige* sogenannte Abänderungen eines Minerals untersucht, und daraus die Zusammensetzung *aller* übrigen folgert. Die alsbald sich ergebenden Variationen in qualitativer und quantitativer Beziehung machten es wünschenswerth, das verschiedenartigste Material zu verwenden, und Dank der vielseitigsten Unterstützung, welche mir in dieser Hinsicht zu Theil wurde, konnte die Arbeit auf *dreissig* Turmaline ausgedehnt werden.

Die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Turmaline sind so wenig verschieden, dass man glauben durfte, auch für ihre chemische Constitution werde sich ein gemeinsamer Ausdruck ergeben, wenn die Resultate so zahlreicher Versuche gleichzeitig berechnet würden. Diese Erwartung wurde jedoch getäuscht, und ich musste mich begnügen, die Existenz von fünf stöchiometrisch verschiedenen Unterabtheilungen anzunehmen, wenn die Turmaline als Borosilicate aufgefasst wurden. Es waren Bi- oder Trisilicate der stärkeren Basen, in Verbindung mit Singulosilicaten der schwächeren, aber es lohnt heute nicht mehr, bei diesen Formeln zu verweilen, oder die Versuche Anderer, meine Analysen zu interpretiren, hier anzuführen.

Niemand hat lebhafter die Mängel jener Arbeit empfunden als ich selbst, und ich habe schon seit langer Zeit das Thema von neuem in Angriff genommen, um das einfache Gesetz zu finden, welches die Turmalin-Constitution beherrscht, und an dessen Existenz wohl nicht zu zweifeln war. In der That ist es mir gelungen, alle Turmaline auf *eine* Grundverbindung zurückzuführen, sie durch *eine* Formel zu bezeichnen, welche lediglich der Ausdruck der Thatsachen ist, mit einem Wort: den Begriff Turmalin in chemischer Beziehung ebenso scharf zu umschreiben, wie es längst für Granat, Augit, Feldspath etc. geschehen ist.

Drei Punkte sind es, deren richtige Erkenntniss dieses Resultat herbeigeführt hat: 1) Das Verhalten der Turmaline beim Glühen. 2) Der Verbindungszustand des Eisens. 3) Der wahre Gehalt der Turmaline an Bor.

Die Turmaline verlieren in starker Glühhitze im Durchschnitt 3 p.C. am Gewicht, und erleiden hierbei eine wesentliche Veränderung nicht blos ihres Ansehens, sondern auch ihrer Zusammensetzung. Wie man sich erinnern wird, hatte ich in allen Turmalinen *Fluor* gefunden, und das Entweichen von Fluorkiesel und Wasser in der Glühhitze beobachtet. Allein ich hielt das Auftreten des Wassers für unwesentlich, und glaubte den Glühverlust für einen Maassstab des Fluorgehalts nehmen zu dürfen, wie dies beim Topas stattfindet. Man kannte damals noch nicht das erst viel später von Damour am Euklas nachgewiesene Austreten von chemisch gebundenem Wasser aus einem Silicat in starker Glühhitze. Seitdem ich aber gefunden hatte, dass die Kaliglimmer und andere Silicate Wasser enthalten, welches zu ihrer Constitution gehört, wurde es nöthig, auch bei den Turmalinen das Fluor und das Wasser direct zu bestimmen.

Wäre der im Mittel 3 p.C. betragende Glühverlust lediglich Fluorkiesel, so würde er 2,2 p.C. Fluor entsprechen. Allein dies übersteigt den wirklichen Fluorgehalt der Turmaline um das Vierfache, denn auf Grund von 19 vorliegenden neuen Bestimmungen schwankt derselbe von 0,15 bis 1,19, und ist im Mittel nur = 0,54 p.C. Dies entspricht 0,74 p.C.

SiFl_4 , so dass also etwa 2,3 p.C. übrig bleiben, welche als *Wasser* in Rechnung kommen.

Ich habe versucht, dieses Wasser annähernd direct zu bestimmen, indem ich mehr als 30 Grm. des Turmalin von Ramfossen bei Snarum, in Form groben Pulvers, in einem Platinrohr nach vorgängigem schwachen Glühen möglichst stark erhitzte und das Wasser in einer Chlorcalciumvorlage sammelte. Es betrug 1,33 p.C. und reagirte stark sauer in Folge eines Gehalts von Kieselfluorwasserstoff. Der Apparat erlaubte keine höhere Steigerung der Temperatur, es wurde daher nicht die ganze Wassermenge erhalten, und eine Probe verlor nachher im Tiegel noch 1,4 p.C., aber der Versuch beweist den wesentlichen Wassergehalt des Minerals, dessen Fluor in diesem Fall 0,55 p.C. ausmacht, so dass, je nachdem der totale Glühverlust 2,39 (früher) oder 2,73 p.C. ist, die Menge des Wassers selbst zu 1,64 bis 1,98 p.C. geschätzt werden kann.

In der Constitution der Turmaline muss aber H_2O dieselbe Function haben wie K_2O , Na_2O und Li_2O .

Obwohl es nicht an eisenfreien Turmalinen fehlt, so ist doch die grosse Mehrzahl (braune, schwarze, blaue, dunkelgrüne) eisenhaltig. Ich hatte in meinen früheren Versuchen die Auflösung des durch Schmelzen mit Borax entstandenen Glases in der Regel mit Goldchlorid zur Bestimmung des Oxyduls behandelt, und musste dann stets mit Rücksicht auf den ganzen Eisengehalt auch die Gegenwart von Eisenoxyd annehmen. Allein ich äusserte schon damals Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen, und spätere Erfahrungen haben bis zur Evidenz gezeigt, dass Goldchlorid kein brauchbares Reagens für FeO ist.

Vor einigen Jahren hat A. Mitscherlich sechs eisenhaltige Turmaline durch Erhitzen mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren zersetzt und dabei nur *Eisenoxydul* gefunden. Es ist dies der einzige Versuch, welcher in den letzten zwanzig Jahren von anderer Seite mit dem Mineral gemacht ist, und ich brauche kaum zu sagen, dass auch ich dasselbe Resultat erhalten habe, und nicht glaube, dass irgend ein Turmalin eine wesentliche Menge *Eisenoxyd* enthält. Auch

dieser Umstand muss von merklichem Einfluss auf die Berechnung der Analysen sein.

Was endlich die wahre Menge der *Borsäure* betrifft, so waren die früheren Versuche, sie direct zu bestimmen, so unvollkommen, dass z. B. C. Gmelin nur 2—4½ p.C. erhielt. Die Zahlen, welche in meiner früheren Arbeit durch die Differenz erhalten waren, und zwischen 6½—10 p.C. liegen, kommen der Wahrheit schon näher, sind aber oft, der Natur der Berechnung nach, zu klein. Glücklicherweise gelingt es, die Borsäure in Form von KBF_4 zu bestimmen, wenn man das Verfahren von A. Stromeyer und H. Rose einhält, und ich habe von 7 verschiedenen Turmalinen auf diese Art 9,5 bis 11 p.C. B_2O_3 erhalten. Mit der direct gefundenen Menge stimmt in solchen Fällen aber auch die aus der Differenz berechnete sehr gut überein, und es ist daher jetzt allerdings gestattet, bei den übrigen Turmalinen den Borgehalt auf diese Art zu berechnen.

Jedes einzelne Glied der Turmalin-Gruppe ist eine isomorphe Mischung gewisser Grundverbindungen, deren Elemente sind:

- a) einwerthige: H, K, Na, Li (Fl).
- b) zweierthige: Mg, Ca, Mn, Fe (O).
- c) drei- (sechswerthige): B, Al.
- d) das vierwerthige Si.

Das allgemeine Resultat, zu welchem alle meine Analysen führen, ist nun das:

Alle Turmaline sind Drittelsilicate. Die constituirenden Grundverbindungen sind die Moleküle:



Die Verschiedenheit der einzelnen Turmaline hängt ab:

1) Von dem wechselnden Verhältniss dieser Moleküle in der Gesamtverbindung.

2) Von dem Wechsel der gleichwerthigen Elemente innerhalb jedes einzelnen Moleküls.

Die Variation der ersten Art, bedingt durch das Atomverhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$, $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ und $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$, prägt sich zuvörderst in zwei

grossen Abtheilungen aus, in welche die ganze Gruppe zerfällt.

Die erste Abtheilung der Turmalingruppe hat $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$, die zweite Abtheilung hat $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 3$.

I. Die erste Abtheilung, welcher die Mehrzahl (25 unter 32) angehört, ist repräsentirt durch die allgemeine Formel:



oder



Es sind die gelben, braunen und (scheinbar) schwarzen Turmaline, oder die Magnesia-Turmaline, die Magnesia-Eisen-Turmaline, und die Eisen-Turmaline. Sie alle geben bei der Analyse 30—32 p.C. Thonerde, von 12 bis 0,6 Magnesia, 0,6 bis 17,4 Eisenoxydul.

Eine weitere Theilung ergibt sich innerhalb derselben durch das Verhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ und der $\overset{\text{II}}{\text{R}}$, oder, wenn man will, durch das Verhältniss $\overset{\text{I}}{\text{R}} : \text{Al}$, und zwar ist hier:

$$\begin{array}{l} \overset{\text{I}}{\text{R}} : \overset{\text{II}}{\text{R}} \quad \overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al} \\ \text{a) } = 1 : 1 \quad 1 : 1 \quad = r' + r'' \\ \text{b) } = 5 : 2 \quad 2 : 5 \quad = 5r' + 2r''. \end{array}$$

Oder es ist:



Zu a, den einfachst zusammengesetzten, gehören 21 Turmaline, zu b nur 4, nämlich die blauen von Saar, Sarapulsk und Goshen und ein bräunlich durchscheinender von Elba.

Jeder weitere Unterschied ist durch das Verhältniss der $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{H} : \text{K} : \text{Na}$ und der $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Mg} : \text{Fe}$ (Ca, Mn) gegeben, und lässt die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit der einzelnen Turmaline erkennen. Dieser Punkt bleibe vorläufig, weil untergeordnet, ausser Acht.

II. Die zweite Abtheilung entspricht der allgemeinen Formel:



oder



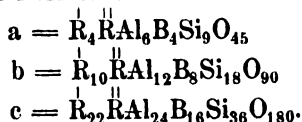
Hierher gehören die früher sogenannten *edlen* Turmaline,

d. h. die auch in grösseren Krystallen durchsichtigen, farblosen, oder schwach grünen oder röthlichen oder rothen Arten. Es sind in chemischer Hinsicht *die lithionhaltigen und eisenfreien Turmaline*. Sie geben bei der Analyse 10 p.C. mehr Thonerde, als die früheren, nämlich 42—44 p.C. Die zweiwerthigen Elemente treten in ihnen sehr zurück (höchstens 1,6 MgO, 2,5 MnO); sie scheinen zugleich die fluorreichsten (0,7—1,2 p.C.) zu sein. Ich habe 5 Turmaline dieser Abtheilung zu untersuchen Gelegenheit gehabt.

Auch bei ihnen variirt das Verhältniss $\overset{I}{R} : \overset{II}{R}$ oder das von $\overset{II}{R} : \text{Al}$, und zwar ist:

$$\begin{array}{l} \overset{I}{R} : \overset{II}{R} \qquad \overset{II}{R} : \text{Al} \\ \text{a) } = 4 : 1 \qquad 1 : 6 = 2r' + r'' \\ \text{b) } = 10 : 1 \qquad 1 : 12 = 5r' + r'' \\ \text{c) } = 22 : 1 \qquad 1 : 24 = 11r' + r'', \end{array}$$

entsprechend den Formeln:



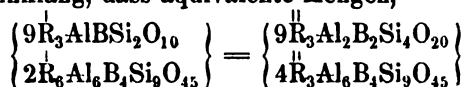
Es gehören zu

- der blassgrüne Turmalin von Elba,
der rothe Turmalin von Schaitansk;
- der rothe Turmalin von Rozena,
der rothe Turmalin von Paris (Maine);
- der farblose oder röthliche Turmalin von Elba.

Dass auch hier die Einzelglieder in dem Verhältniss der $\overset{I}{R}$ und $\overset{II}{R}$ unter sich differiren, bedarf keiner besonderen Bemerkung.

Vielleicht giebt es aber innerhalb der Gruppe noch eine dritte Abtheilung. Die beiden *dunkelgrünen* Turmaline, der aus Brasilien und der von Chesterfield, stehen nämlich gleichsam in der Mitte, denn sie enthalten Al und Si weder in dem Verhältniss 1 : 2 noch 2 : 3, sondern etwa wie 1 : 1,7. Beide zeichnen sich dadurch aus, dass sie eisenhaltig sind (6 p.C. FeO), danach also zur ersten Abtheilung gehören, dabei aber nur die geringen Gehalte von Mg und Mn haben, welche die

zweite Abtheilung charakterisiren. Auch ihr Gehalt von Al ist ein mittlerer. Ich bin geneigt, sie nicht sowohl als eine besondere dritte Abtheilung bildend, sondern als eine isomorphe Mischung jener beiden Hauptreihen zu betrachten. Die Analysen beider Turmaline sind sehr wohl mit der Ansicht im Einklang, dass äquivalente Mengen,



sich hier vereinigt haben, so dass:

$$\text{Al} : \text{Si} = 7 : 12 = 1 : 1,714 \dots$$

$$\overset{1}{\text{R}} : \text{Al} = 13 : 7 = 1,857 : 1.$$

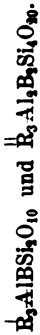
Die Fähigkeit isomorpher Körper, über einander zu krystallisiren, welche bei künstlichen Verbindungen (Alaunen, Vitriolen) zur Entstehung von Krystallen Anlass giebt, die in ihren einzelnen Schichten verschieden sind, zeigt sich bei Turmalinkrystallen theils darin, dass bisweilen Kern und Hülle verschieden sind (rother Turmalin in grünem oder umgekehrt), theils in der verschiedenen Färbung eines und desselben Krystalls (Krystalle mit wechselnden hellen und dunkeln Zonen). Die Analyse beweist, dass solche heterogen erscheinenden Theile auch anders zusammengesetzt sind. Es ist deshalb die Annahme zulässig, dass jene beiden scheinbar homogenen dunkelgrünen Turmaline eine innige isomorphe Mischung zweier ähnlichen Verbindungsformen darstellen.

Die Drittelsilicate bildeten bisher nur eine kleine Reihe der natürlichen Silicate, in welcher einerseits Andalusit (Topas) und Cyanit (AlSiO_5), andererseits Euklas und Datolith stehen. An letztere schliessen sich die Turmaline an, insbesondere an den Datolith, der durch seinen Gehalt an Borsäure gleichsam den Uebergang zu ihnen vermittelt.

In der beigefügten Uebersicht sind ausser den früher untersuchten und mit ihren Nummern in Parenthese bezeichneten (unter Wegfall von No. 13 und 22) einige neue enthalten, nämlich:

Tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der Turmaline.

I. Abtheilung.



No.	Fundort	früh. No.	H ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO	AlO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fl
1) $R:Al = 1:1 = RRAlBSi_3O_{10}$													
1.	Gouverneur	(1)	2,31	0,26	1,28	1,60	14,89	—	1,14	31,32	(8,95)	38,85	
2.	Windiechkappel	(2)	2,05	0,47	2,37	1,25	11,79	—	0,66	32,90	11,15	36,09	0,64
3.	Elbenstock	(3)	2,82	0,30	2,27	0,88	11,62	—	4,36	30,86	(9,14)	37,75	0,36
4.	Zillertal	(6)	3,04	0,27	2,13	0,16	10,46	0,36	2,80	32,65	(9,52)	38,51	
5.	Orford	(4)	2,81	1,52		0,77	10,89	—	2,88	33,15	9,86	38,33	
6.	Texas	(8)	2,80	0,73	2,00	0,71	9,11	0,09	2,98	34,56	(8,57)	38,45	
7.	Monroe	(5)	2,82	0,44	1,82	1,81	9,90	—	4,07	31,18	(8,95)	39,01	
8.	Godhaab	(7)	2,61	0,43	2,00	1,25	9,51	—	4,42	34,26	(7,82)	37,70	
9.	Havredal	(10)	2,43	0,32	1,78	0,80	9,43	—	7,58	31,26	(9,29)	37,11	
10.	Gotthardt	(9)	2,75	0,28	1,43	1,31	7,27	—	7,23	31,41	(10,32)	38,00	
11.	Haddam	(14)	1,81	0,73	1,60	1,33	8,60	—	8,54	30,87	(9,02)	37,50	0,55
12.	Ramfossen	(11)	1,64	0,53	1,13	0,65	7,94	—	11,16	30,00	(9,73)	37,22	0,15
13.	Elba	(13)	2,29	0,25	2,19	0,74	6,77	0,58	9,93	30,02	(9,03)	38,20	
14.	Unity	(14)	1,72	1,94		1,02	6,32	—	14,15	30,44	(8,12)	36,29	
15.	Krummau	(20)	2,11	0,30	1,36	0,44	3,84	—	11,58	34,12	(9,82)	36,43	
16.	Dekalb	(19)	2,48	0,30	2,04	—	3,49	0,51	12,55	31,86	(9,70)	37,07	0,31
17.	Langenbielan	(19)	1,45	0,82	1,93	0,62	3,65	—	11,64	31,63	(11,02)	37,24	
18.	Bovey-Tracy	(15)	1,74	0,65	1,39	0,50	2,62	0,40	13,82	30,22	(10,72)	37,94	0,45
19.	Krumbach	(16)	2,34	0,46	1,43	0,40	2,32	1,50	12,82	32,21	(10,27)	36,25	0,64
20.	Alabaschka	(16)	1,11	0,47	1,02	—	1,98	0,54	15,59	30,41	(12,70)	36,10	0,76
21.	Andreasberg	(17)	1,54	0,59	1,36	0,72	0,78	0,11	17,40	30,34	(11,11)	36,00	0,55

4) An. 31 — 2.0.0 — Al_2O_3 72.13, SiO_2 24.0, V_2O_5 3.87

22. Saar	1,26	0,09	0,98	—	1,52	0,28	13,17	35,46	11,64	36,11	0,41
23. Sarapulsk	1,81	0,33	2,37	—	1,06	2,66	10,30	31,53	(11,62)	38,30	0,80
24. Goshen	2,21	0,40	1,75	Li_2O 0,84	0,63	1,25	11,95	33,35	10,65	36,22	0,82
25. Elba	1,90	0,75	2,30	0,32	1,68	1,87	10,52	34,15	(9,37)	37,14	0,47

II. Abtheilung.



No.	Fundort	früh. No.	H_2O	K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	MgO	MnO	FeO	AlO_3	B_2O_3	SiO_2	Fl
a) $\text{R} : \text{Al} = 1 : 6 = \text{R}_{10}\text{R}_7\text{Al}_6\text{B}_4\text{Si}_9\text{O}_{48}$														
26.	Elba, grün	(23)	2,60	0,34	2,40	0,74	—	0,41	2,51	1,38	41,89	(9,99)	37,74	0,50
27.	Schaitansk	(29)	2,49	0,21	1,53	0,48	0,62	1,62	1,53	—	43,97	(9,29)	38,26	
b) $\text{R} : \text{Al} = 1 : 12 = \text{R}_{10}\text{R}_2\text{Al}_{12}\text{B}_8\text{Si}_{18}\text{O}_{90}$														
28.	Paris	(23)	2,00	0,68	2,60	1,17	0,45	0,39	1,94	—	42,63	9,97	38,19	1,18
29.	Rozena	(30)	2,57	2,17	1,37	0,41	—	0,61	0,95	—	41,93	(8,93)	41,16	1,19
c) $\text{R} : \text{Al} = 1 : 24 = \text{R}_{22}\text{R}_2\text{Al}_{24}\text{B}_{16}\text{Si}_{36}\text{O}_{180}$														
30.	Elba, rötlich und farblos	(27)	2,41	1,30	2,00	1,22	—	0,20	0,92	—	44,05	9,52	38,85	0,70

III. Mischungen aus I. und II.

(Grüne Turmaline.)

31.	Brasilien	(25)	2,23	0,42	2,21	1,30	—	0,92	1,13	5,83	37,81	(10,99)	38,06	0,70
32.	Chesterfield	(26)	2,31	0,47	2,47	0,72	0,50	1,38	0,78	6,38	36,80	9,73	40,09	0,55

16) Schwarzer Turmalin von Dekalb, S. Lawrence-Co., N.-Y. Pulver grau. Vol.-Gew. 3,195.

19) Schwarzer (blau durchscheinender) Turmalin von Krumbach in Steiermark. Pulver blaugrau. Vol.-Gew. 3,183.

24) Schwarzer (blau durchscheinender) Turmalin von Goshen, Massachusetts. Pulver blaugrau. Vol.-Gew. 3,203.

13) Schwarzer Turmalin von Elba, in dickeren, bräunlich durchscheinenden Krystallen auf feinkörnigen Granit aufgewachsen. Pulver grau. Vol.-Gew. 3,059 (Magnesia-Eisen-Turmalin).

25) Schwarzer Turmalin von S. Pietro, Elba, in losen, dünnen, theils bräunlich, theils gräulich durchscheinenden Krystallen. Pulver grau. (Eisen-Turmalin.)

Die indirect bestimmte Borsäure ist eingeklammert.

XXI.

Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinin.

Von

Dr. G. Kerner.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über den Einfluss grosser Chiningaben auf den normalen Stoffwechsel, über deren Resultat ich in Pflüger's Archiv, — als Fortsetzung zu den daselbst gegebenen „Beiträgen zur Kenntniss der Chininresorption“ — berichten werde, habe ich mehrmals im Chiniharn, neben dem unzersetzt oder in amorpher Modification ausgeschiedenen Alkaloide, Spuren eines krystallinischen Körpers wahrgenommen, welcher in seinen Reactionen vielfach mit denen des Chinins übereinstimmte, *ohne jedoch den bitteren Geschmack des letzteren zu zeigen*. In der Absicht, diesen Körper unter den künstlichen Oxydationsproducten des Chinins aufzusuchen, studirte ich die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Alkaloid und gewann dabei eine Substanz, welche sich ebenfalls durch das Fehlen des bitteren

Chiningschmacks und den Mangel an entschieden basischen Eigenschaften auszeichnet und die Zusammensetzung eines *Dihydroxyl-Chinins* besitzt.

Die Einwirkung des Hypermanganates auf Chinin verläuft verschieden, je nach der Temperatur und Concentration der angewandten Alkaloidlösungen und der Menge des Oxydationsmittels. Im Allgemeinen ist zu erwähnen, dass schon bei Anwendung von wenig Hypermanganat ($1/2:1$) unter Bräunung, Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Manganhyperoxyd die Spaltung *eines* Theils der Base in Ammoniak, Kohlensäure und kohlenstoffreiche schmierig harzige Körper eintritt, während ein *anderer* Theil des Alkaloides entweder *ganz* unverändert oder in amorpher Modification erhalten bleibt und ein *dritter* Antheil *in den neuen Körper übergeht*. Führt man unter Steigerung der Temperatur auf 100° mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali fort, bis auf 1 Th. Chinin 8—10 Th. verbraucht sind, beziehungsweise keine Entfärbung von Hypermanganat mehr stattfindet, so wird die Base vollständig verbrannt, wobei nur Ammoniak und Kohlensäure (keine Oxalsäure) neben etwas huminartiger Substanz als Endglieder der Zersetzung auftreten. — Auch während der *intermediären* Spaltung konnte ich bis jetzt, auch bei sorgfältiger Beobachtung in verschlossenen, mit eudiometrischen Apparaten verbundenen Gefässen keine Bildung von anderen flüchtigen Ammoniakbasen wahrnehmen; aus stark alkalischen Lösungen wird reines Ammoniak, beim Ansäuern mit Mineralsäuren nur Kohlensäure entbunden und im Rückstande finden sich, nach Abscheidung des Manganhyperoxyds, des neuen Körpers, noch etwa unzersetzten Alkaloids, nur gemischte harzige, für eine nähere Untersuchung wenig zugängliche Producte.

Von der neuen Substanz erhält man die grösste Ausbeute — 20—30 p.C. des angewandten Chinins — bei Einhaltung folgender Verhältnisse der Darstellung. 1 Th. Chinin purum wird in überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, die Lösung, welche in 100 C.C. etwa 1,0 Grm. Chinin enthält, auf $50-60^{\circ}$ erwärmt und in dieselbe eine concentrirte Solution von 2 Th. krystallisirtem übermangansauren Kali von

gleichem Wärmegrade in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren eingegossen, wobei sich die Temperatur der Mischung um 15—20° erhöht. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun deutlich alkalisch sein muss, wird (sammt den Waschwässern des Niederschlags) auf $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Volumens verdampft und stark angesäuert, worauf sich die Substanz, namentlich beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstabe, krystallinisch abscheidet. Um sie rein zu erhalten, wird sie wiederholt aus reinem Wasser unter Anwendung von gereinigtem Beinschwarz umkrystallisirt. Den der Substanz hartnäckig anhängenden Farbstoff kann man am sichersten durch Umkrystallisiren des Präparates aus sehr verdünnter Natronlauge, und noch etwa eingeschlossenes unzersetztes Chinin durch Waschen mit starkem Alkohol entfernen.

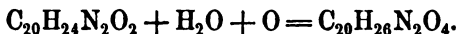
Aus Wasser umkrystallisirt bildet der Körper kleine, harte, farblose, glasglänzende Prismen, aus Alkohol krystallisirt er in langen seidenglänzenden Nadelchen. Er löst sich nur wenig in kaltem Wasser und Weingeist und krystallisirt aus den, mit diesen Flüssigkeiten kochend bereiteten Lösungen unverändert wieder aus. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist er am leichtesten und ebenfalls ohne Zersetzung löslich; ebenso auf Zusatz grosser Ueberschüsse concentrirter Säuren; sehr verdünnte Säuren nehmen wenig mehr davon auf, als reines Wasser. Gegen Pflanzenfarben, und, wie schon erwähnt, gegen die Geschmacksnerven verhält sich dieses Chininderivat vollkommen indifferent, dagegen zeigt es, abgesehen von dem Mangel an entschieden basischen Eigenschaften, so ziemlich alle übrigen Reactionen des Alkaloids. Es wird aus wässriger und saurer Lösung gefällt durch Gerbsäure, Kaliumbiodid, Kaliumquecksilberjodür und -jodid, und Platinchlorid; aus wässriger, saurer und alkoholischer Lösung durch die Phosphormetallsäuren von Molybdän, Wolfram, Antimon und Vanadin. Es fluorescirt in salpetersaurer Solution blau, wenn auch nicht in so weit gehender Verdünnung, wie das Chinin und giebt mit Chlorwasser und Ammon die bekannte grüne Färbung (Dalleiochin-Reaction). Uebermangansaures Kali greift den Körper in der Kälte und in

alkalischer Lösung nur langsam an und wird anfänglich nur zu mangansaurern Salz reducirt; beim Erhitzen, namentlich seiner sauren Lösungen, mit überschüssigem Hypermanganat wird er aber leicht vollständig zerstört. Seine Solutionen werden bei anhaltender Einwirkung des Sonnenlichts ebenso gebräunt, wie Chininlösungen.

Zu den Verbrennungen wurden 3 Präparate verwendet: I wurde mit Knochenkohle entfärbt, II blos aus Wasser umkrystallisirt; beide zeigten noch einen leicht gelblichen Schimmer; III wurde zuerst aus Natron und dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Es war absolut farblos. Die Analysen führten zu der Formel: $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$.

	Ber.		Gef.					
			I.		II.		III.	
C_{20}	240	67,04	66,75	66,52	66,89	66,83	67,02	—
H_{26}	26	7,26	7,43	7,56	7,30	7,11	7,62	—
N_2	28	7,82	8,44	—	8,22	—	7,71	7,73
O_4	64	17,88	—	—	—	—	—	—
	358	100,00						
+ 4 H_2O	72	16,74	16,80	17,06	16,72	17,11	16,93	

Die Bildung des neuen Körpers würde demnach erfolgen nach:



Das Wasser kann unmöglich als solches (als Krystallwasser) in der Verbindung enthalten sein; denn bei 140° bräunt*) sich die bei 115° getrocknete Substanz ohne an Gewicht abzunehmen. Es lässt sich annehmen, dass in das Chinin 2(HO) eingetreten sind, $C_{20}H_{24}(HO)_2N_2O_2$, und daher der neue Körper als Dihydroxyl-Chinin zu betrachten ist, was in gewisser Hinsicht dem Jod-Chinin im Herapathit entsprechen würde; eine weitere Analogie fände das Dihydroxyl-Chinin im Oxychinin von Schützenberger ($C_{20}H_{24}N_2O_3$), — Chinin, das auch noch 2 Verbindungseinheiten eines elektronegativen Körpers (O) aufgenommen hat. Man könnte die Verbindung auch als das Oxyd eines Hydrochinins auffassen, als Dioxy-Dihydro-Chinin = $C_{20}H_{24}(H)_2N_2O_2(O)_2$; allein abgesehen da-

*) Auch wenn sie länger als nöthig bei 115°, selbst bei 110° erwärmt wird, fängt sie an sich dunkler zu färben.

von, dass die Bildung eines Hydrochinins bei einem Oxydationsvorgange sehr viel Unwahrscheinliches hat, würde diese Formel auch nichts anderes, eher weniger, besagen, als die erstere. Bemerkenswerth und eigenthümlich erscheint jedenfalls der Umstand, dass bei der beschriebenen Oxydation des Chinins keine Substitution von H_2 durch $(HO)_2$ stattfindet, sondern lediglich ein Additionsproduct mit $(HO)_2$ resultirt.

Weitere Untersuchungen über den besprochenen Körper (in chemischer und physiologischer Hinsicht), sowie über die Einwirkung von Hypermanganat auf die übrigen Chinaalkaloide behalte ich mir vor.

Frankfurt a. M., den 23. August 1869.

XXII.

Ueber die Einwirkung der Osmiamidverbindung Fremy's auf thierische Gewebe.

Von

Ph. Owsjannikow.

(Aus dem Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg 18, 466.)

In der letzten Zeit sind öfters neue Reagentien zur Erleichterung der mikroskopischen Untersuchungen vorgeschlagen worden, von denen manche der Wissenschaft wirkliche Dienste geleistet haben; andere hingegen, wenngleich sie sehr gerühmt wurden, haben der Erwartung keineswegs entsprochen. Zu den neuen Reagentien für histologische Untersuchungen gehört die Ueberosmiumsäure, die so sehr von Max Schultze gerühmt wurde. Es ist nicht zu leugnen, dass Ueberosmiumsäure für einige Untersuchungen sehr wichtig geworden ist, aber sie hat einerseits schon zu manchen Missverständnissen geführt, andererseits besitzt dieselbe einen sehr unangenehmen Geruch, der ihre Anwendung sogar schädlich für die Augen macht. Wir suchten nach einem anderen Präparate, welches geeignet wäre, die sehr zarten und fast durchsichtigen Nervelemente zu färben und sie anschaulich zu machen.

Mein verehrter Colleague, Akademiker Fritzsche, schlug mir zu diesem Zwecke die Osmiamidverbindung Fremy's vor, welche ich im Folgenden der Kürze wegen Osmiamid nennen werde. Sehr bald stellte es sich heraus, dass dieses Präparat bei Untersuchungen des Nervensystems uns dieselben Vortheile darbietet wie Ueberosmiumsäure, ohne die Nachtheile desselben, namentlich ihren widerlichen, schädlichen Geruch zu besitzen. Da ich aus eigener Erfahrung weiss, wie wichtig es zuweilen ist, den thierischen Geweben eine dunklere Farbe zu geben, um sie besser untersuchen zu können, und unsere Farbmittel noch sehr mangelhaft sind, so theile ich hier einiges über die Einwirkung des Osmiamids auf thierische Gewebe mit.

Wir lösten anfangs 1 Grm. Osmiamid in 200 C.C. Wasser auf. Dieses ist eine sehr starke Lösung. Später wandten wir eine schwächere Lösung an, 1 Grm. in 1000 C.C. Wasser, und fanden dieselbe besser. Osmiamid färbt alle thierischen Gewebe ohne Ausnahme, auch Bindegewebe mit eingerechnet, anfangs braun, dann schwarz. In erster Instanz, d. h. nach kurzer Einwirkung, bei stärkerer Concentration, werden selbst nach einigen Minuten das Fett und die Nerven der Wirbelthiere gefärbt. Es ist dabei ganz einerlei, ob das Gewebe ganz frisch einem lebendigen Thiere entnommen ist, oder schon einige Zeit gelegen hat. Die Präparate, die in Chromsäure, Spiritus oder in anderen Erhärtungsmitteln aufbewahrt werden, können ebenfalls mit Osmiamid gefärbt werden. Der Zusatz des genannten Reagens verhindert nicht die Gerinnung des Nervenmarks. Der Axencylinder der Wirbelthiere wird zwar nicht so schnell wie das Nervenmark, aber dennoch ebenfalls dunkel, dann schwarz gefärbt. Die Nerven der wirbellosen Thiere verhalten sich so wie der Axencylinder der Wirbelthiere. Quergestreifte und glatte Muskeln werden gleichmässig gefärbt. Die Blutkörperchen der Frösche veränderten sich bei gewissem Concentrationsgrade wenig. Sie behielten eine Zeit lang ihre normale Gestalt. Der Zelleninhalt wurde etwas dunkler, der Kern aber weiss. Schliesslich wurde auch er schwärzlich.

Zu Untersuchungen der feineren Verhältnisse aller Epi-

thelialzellen ist Osmiamid sehr geeignet. Wir haben es angewendet bei Untersuchungen der Leuchtorgane der *Lampyris*, der Samenbildungszellen, der Nervenendigung in der Froschzunge, und stets mit grossem Erfolge. Den grössten Dienst verspricht uns das Osmiamid in der Untersuchung des centralen Nervensystems zu leisten, und zwar nicht allein in der Weise, wie man von Ueberosmiumsäure erwartete, dass man den Verlauf der markhaltigen Faser in der grauen Substanz leicht verfolgen kann, sondern auch bei Untersuchung der Nerenzellen und ihrer Fortsätze. Allerdings färben sich die doppelt conturirten Nerven sowohl durch Ueberosmiumsäure wie auch Osmiamid schneller schwarz als die Cylinderaxen; mit der Zeit werden dieselben aber ebenso dunkel tingirt wie die ersten. Der Unterschied liegt also nur in der Zeit. Auf den Präparaten stechen die dunkelgefärbten Nerven von den hellen unconturirten Fasern ab und geben der Zeichnung ein sehr zierliches und instructives Aussehen. Für uns ist es jedoch viel wichtiger, den Verlauf der von den Zellen abgehenden Fortsätze nach allen Richtungen zu verfolgen. Dieses erzielten wir dadurch, dass wir dünne Schnitte aus dem Rückenmarke, oder anderen in Chromsäure erhärteten Centraltheilen anfertigten und dieselben durch schwache Lösung von Osmiamid tingirten; darauf benetzten wir auf dem Objectivglase die Präparate mit Spiritus; als dieser sich verflüchtigte, fügten wir einige Tropfen Kreosot und zuletzt Canadabalsam zu. Gewöhnlich macht das Kreosot die Gewebe viel zu sehr durchsichtig, als dass man dieselben genau untersuchen kann. Diesem Umstande wird durch die Osmiumfärbung entgegen gesteuert. So kann man auf diese Weise in denselben Präparaten durch das durchsichtig gewordene Gewebe andere histologische Elemente scharf hervortreten lassen. Durch Osmiamid wird die Stäbchenschicht der Retina zwar nicht mit derselben Geschwindigkeit wie das Nervenmark oder Fett gefärbt, einzelne Bestandtheile der Retina treten jedoch an zerzupften Präparaten in ihrem Zusammenhange mit einer überraschenden Deutlichkeit hervor.

Endlich muss ich erwähnen, dass ich Osmiamid bei der Untersuchung der Entwicklung kleiner Crustaceen mit Er-

folg benutzt habe. Die frischen Eier wurden auf einige Zeit, etwa 24 Stunden, in Osmiamidlösung gelegt und darauf entweder in Glycerin oder Kreosot untersucht. Die Embryonalanlage ist stärker gefärbt als die übrige Dottermasse und sticht deshalb von derselben ab. Gewöhnlich untersuchten wir unsere Präparate, die eine Zeit lang in Osmiamidauflösung gelegen hatten, in Glycerin und bewahrten dieselben auch so auf. Das Glycerin wird zuweilen auch schwarz. In diesem Falle muss man es vorsichtig entfernen und durch neues ersetzen. Es ist bekannt, dass man Glycerinpräparaten den Vorwurf gemacht hat, dass sie durch längeres Aufbewahren sich verändern, indem sie zu durchsichtig werden; dieses kann natürlich mit Osmiamidpräparaten selbst bei längerem Liegen in Glycerin nicht geschehen.

Wir möchten nicht die Wirkung des von uns vorgeschlagenen Mittels überschätzen, wie es so häufig in ähnlichen Fällen geschehen ist, meinen aber, dass dasselbe die Ueberosmiumsäure ganz verdrängen wird, und dass ihm als Hilfsmittel bei histologischen Untersuchungen eine grosse Zukunft bevorstehe.

XXIII.

Notizen.

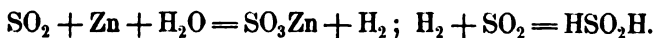
1) Ueber eine neue Säure des Schwefels.

Eine Säure von der Zusammensetzung: HSOOH , das ist, der hydroschwefligen Säure, welche zu den längst bekannten organischen Derivaten der schwefligen Säure, der äthyl- und phenylschwefligen Säure, in demselben Verhältniss steht wie die Ameisensäure zu der Propionsäure und Benzoësäure, war bis jetzt noch unbekannt.

P. Schützenberger (Compt. rend. t. 69, p. 190) hat diese Lücke ausgefüllt. Die hydroschweflige Säure entsteht, wenn Zink auf eine schwefligsaure Lösung oder besser auf eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Natron bei Abschluss der Luft und Abkühlung des Gemisches wirkt.

Die erhaltene klare Flüssigkeit besitzt ein sehr grosses Reductionsvermögen und erwärmt sich bei Luftzutritt durch rasch erfolgende Oxydation sehr stark; sie bewirkt die Reduction des schwefelsauren Kupferoxyds zu Kupferhydrat oder einem Gemenge desselben mit metallischem Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso werden Quecksilber- und Silbersalze sofort davon zersetzt. Die Isolirung der reducirenden Substanz von dem gleichzeitig in grösserer Menge vorhandenen schwefligsauren Zinkoxydnatron gelingt durch Hinzufügen einer grösseren Menge absoluten Alkohols. Das schwerer lösliche Doppelsalz wird dadurch niedergeschlagen und aus der schnell abfiltrirten klaren alkoholischen Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Natronsalz der hydroschwefligen Säure (HSOONa) als eine weisse lockere Krystallmasse ab. Das trockene Salz ist an der Luft beständig und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die freie Säure ist begreiflich noch viel unbeständiger als das beschriebene Natronsalz, sie zerlegt sich sehr bald in Wasser, schweflige Säure und Schwefel.

Ihr Bildungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das Entfärbungsvermögen einer frischen, auf die beschriebene Art dargestellten Lösung der hydroschwefligen Säure wurde durch Titrirung mit übermangansaurem Kali bestimmt und im Vergleich zu dem Reductionsvermögen des angewandten sauren schwefligsauren Natrons stets um $\frac{1}{3}$ höher befunden, ein Resultat, welches mit der Gleichung, $3(\text{SO}_3\text{NaH}) + \text{Zn} = \text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{SO}_3\text{Zn} + \text{HSO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, im Einklang steht, indem das erste Glied (mit Ausnahme des Zinks) drei Reductionseinheiten, das zweite dagegen deren vier in sich fasst.

Die hydroschweflige Säure kann auch durch Einwirkung von elektrolytischem Wasserstoff auf saures schwefligsaures Natron erhalten werden.

2) Ueber die Producte der alkoholischen Gährung verschiedener Zuckersäfte.

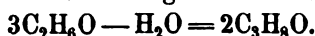
Is. Pierre und Ed. Puchot (Compt. rend. t. 69, p. 95) haben im gegohrenen Zuckersaft der Runkelrüben Aldehyd, Aethylalkohol, Essigäther, Propylalkohol, Butylalkohol und Amylalkohol nachgewiesen und gefunden, dass der letztere der Quantität nach nächst dem Aethylalkohol den Hauptbestandtheil der flüssigen Gahrungsproducte bildet. In den Destillationsrückständen des Mostes befinden sich neben ganz unbeträchtlichen Mengen von Butyl- und Amylalkohol grössere Quantitäten von Propylalkohol.

Die Destillationsrückstände des Branntweins aus den Weintrestern enthalten, wie das schon Chancel nachgewiesen hat, ebenfalls Propylalkohol.

Man kann sich die Bildung dieses Alkohols aus dem Zucker durch folgende Gleichung verdeutlichen :



es wäre indess auch möglich, dass die Bildung desselben in der Condensation von einatomigen Alkoholen beruht :



3) Salze des Eisenoxyduloxyds.

J. Lefort (Compt. rend. t. 69, p. 179) hat das Eisenoxyduloxyd durch Fällen eines Gemenges äquivalenter Mengen von Eisenoxydul- und Oxydsalz mit heisser concentrirter Kalilauge dargestellt und gefunden, dass dasselbe an der Luft beständiger ist, als dasjenige, welches durch Fällen mit Ammoniak erhalten wird. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel, FeO, Fe_2O_3, H_2O , ausgedrückt.

Es löst sich in heisser concentrirter Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche beim Abdunsten über Schwefelsäure und Kalk das chlorwasserstoffsaurer Salz, $FeCl_2 + Fe_2Cl_6 + 18H_2O$, in blumenkohlartigen Krystallen absetzt. Beim Erwärmen zersetzt sich die Verbindung in Eisenchlorttr und Eisenchlorid. Durch Auflösung des Eisenoxyduloxyds in der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure wurde das, in der Wärme ebenfalls unbeständige schwefelsaure Salz, $FeO_2SO_2 + Fe_2O_3 \cdot 3SO_2 + 2SO_3 + 15H_2O$, in ge-

streiften, weissen, an der Luft sehr zerfliesslichen Krystallkrusten erhalten.

Das gemischte Oxyd färbt sich bei der Berührung mit Blausäure tief dunkelgrün und bildet damit ein sehr unbeständiges Eisencyanürcyanid, welchem der Vf. die Zusammensetzung, $\text{FeCy}_2 + \text{Fe}_2\text{Cy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, zuschreibt.

4) Ueber die Bildung des Acetenylbenzols in der Hitze.

M. Berthelot (Compt. rend. t. 67, p. 950) hat die von Glaser ausgesprochene Vermuthung, dass sich das Acetenylbenzol durch Einwirkung von Hitze auf aromatische Kohlenwasserstoffe bilde, bestätigt.

Dasselbe findet sich in kleiner Menge in allen Proben von Styrol, welches durch Glühhitze dargestellt ist. Durch ammoniakalisches Kupferchlorür und salpetersaures Silber kann aus denselben der charakteristische gelbe und weisse Niederschlag erhalten werden.

Das Acetenylbenzol wurde in folgenden Körpern nachgewiesen.

1) Im Styrol, welches im Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt war; 2) im Styrol, welches synthetisch aus Aethylen und Benzol dargestellt war; 3) im Styrol, welches aus Aethylbenzol durch Einwirkung von Hitze entstanden war; 4) im Styrol, welches bei Rothgluth aus Zimmtöl gebildet war.

Das im Wasserstoffstrom erhitzte Styrol liefert die grösste, das Styrol aus Aethylbenzol die geringste Menge des Acetenylbenzols. Das natürliche Styrol aus dem Storax und das durch Destillation von zimmtsauen Salzen dargestellte enthält nicht die geringste Spur Acetenylbenzol. Reines Benzol, das durch ein glühendes Rohr geleitet wird, bildet ebensowenig wie das auf dieselbe Weise behandelte Toluol eine Spur des Kohlenwasserstoffs. Das Xylol bildet eine geringe Menge, was nicht überraschend ist, da dasselbe bei Rothgluth kleine Quantitäten Styrol liefert. Endlich hat Vf. Versuche zur Auffindung des Acetenylbenzols im Steinkohlentheer angestellt, ohne jedoch bis jetzt zu positiven Resultaten gekommen zu sein.

XXIV.

Ueber die Zusammensetzung der rohen Schafwolle.

Von

M. Märcker und E. Schulze.

(Aus dem Laboratorium der Versuchsstation Weende.)

Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Schafwolle sind in neuerer Zeit durch die Arbeiten von Reich und Ulbricht*) und von Hartmann**) wesentlich vermehrt worden. Erstere untersuchten die Rohwolle verschiedener Schafracen auf ihren Gehalt an Wollfett, Wollschweiss, reiner Wollfaser etc., letzterer beschäftigte sich vorzüglich mit Untersuchung des Wollfetts und wies nach, dass der unverseifbare Theil desselben Cholesterin enthält — vermuthlich aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins besteht.

Auch die nachfolgenden, auf Veranlassung des Herrn Prof. Henneberg unternommenen Untersuchungen können einen Beitrag zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Zusammensetzung der Schafwolle liefern. Bei Ausführung derselben wurde ein bestimmter Zweck verfolgt. Auf hiesiger Versuchsstation wurden in den Jahren 1867 und 1868 umfangreiche Fütterungsversuche mit Schafen ausgeführt. Um vollständige Stoffwechselgleichungen für die Versuchsthiere aufstellen zu können, war es nothwendig, die Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Mineralstoffen zu kennen, welche von den Thieren zur Bildung der Wolle verbraucht worden waren. Die Bestimmungen dieser Stoffe direct in der rohen Wolle auszuführen, ist nicht thunlich. Es trat also an uns die Aufgabe heran, die rohe Wolle quantitativ in ihre einzelnen Bestandtheile — Fett, Schweiss, Wollfaser etc. — zu zerlegen und die Elementarzusammensetzung eines jeden dieser Bestandtheile zu ermitteln.

Ein weiterer Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Woll-Bestandtheile

*) Annal. der Landwirthsch. in den Preuss. Staaten, Monatsbl. 49, 122.

**) Inauguraldissert. Gött. 1868; Journ. f. Landwirthsch. 1868, p. 117.

einer Prüfung zu unterwerfen. Wir haben daher, neben der von unsern Versuchsthieren stammenden Wolle, auch Wolle von Rambouillet-Vollblut-Schafen in Untersuchung gezogen.

Soweit unsere Resultate allgemeineres Interesse beanspruchen können, sind sie im Folgenden zusammengestellt worden. Wir bemerken zugleich, dass diejenigen Zahlen, welche sich speciell auf die Fütterungsversuche beziehen, in dem Referat über diese Versuche*) mit aufgeführt worden sind.

1) Ueber die Bestimmung des Fettgehalts der Wolle.

Um den Fettgehalt der Wolle zu bestimmen, pflegt man dieselbe bis zur Erschöpfung mit Aether zu extrahiren, aus der filtrirten Lösung den Aether abzudestilliren und das zurückbleibende Fett zu wägen. Diese Methode liefert jedoch — so weit es sich wenigstens um die Bestimmung des Fettgehalts der *Rohwolle* handelt — ungenaue Resultate. Denn selbst wenn man die Rohwolle vor der Extraction vollständig austrocknet und sie mit wasserfreiem Aether extrahirt, so nimmt der Aether doch neben dem Fett eine gewisse Menge von Seife aus der Wolle auf. Das durch Extraction der Rohwolle gewonnene Fett hinterlässt daher beim Verbrennen stets *Asche*.

Nach Reich und Ulbricht**) sind die im Wollschweiss enthaltenen Seifen Verbindungen der Oel- und Stearinsäure, wahrscheinlich auch der Palmitinsäure. Nach Chevreul***) löst sich 1 Th. ölsaures Kali in 29 Th., 1 Th. ölsaures Natron in 100 Th. siedendem Aether. Auch ölsaurer Kalk ist löslich, die Salze der Stearin- und Palmitinsäure dagegen sind unlöslich in Aether. Man kann also vermuthen, dass es ölsaurer Salze sind, welche neben dem Fett durch Aether aus der Wolle gelöst werden.

Man kann indessen das Wollfett von den beigemengten Seifen befreien, indem man die ätherische Lösung desselben — am zweckmässigsten in einem mit eingeschlifnem Stöpsel versehenen Glascylinder — mit Wasser wiederholt durch-

*) Journ. f. Landwirthsch. 1869, p. 176.

**) Ann. d. Landwirthsch., Monatsbl., 49, 122.

***) Gmelin, Handb. d. Chem. 7, 1492.

schüttelt. Die ätherische Schicht, welche sich in der Regel nach 24 Stunden von der wässerigen klar abgeschieden hat, liefert beim Verdunsten ein Fett, welches nur Spuren von Asche enthält, also für fast völlig rein angesehen werden kann, während die wässrige Schicht die dem unreinen Wollfett beigemengten Seifen in Lösung enthält. Die folgenden Versuche werden die Brauchbarkeit der Methode beweisen.

1) 26,829 Grm. rohe Wolle (von einem Landschafe) wurden getrocknet, dann mit kaltem wasserfreien Aether bis zur Erschöpfung extrahirt. Der filtrirte ätherische Extract hinterliess beim Verdunsten 1,9925 Grm. Rückstand (= 7,42 p.C. der rohen Wolle). Derselbe wurde in Aether gelöst, die Lösung in einem Glascylinder mit kaltem destillirten Wasser kräftig durchgeschüttelt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich die ätherische Schicht von der wässerigen klar abgeschieden. Erstere wurde abgehoben, die wässrige Schicht mit Aether nachgewaschen, bis letzterer nichts mehr aufnahm. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten hinterliessen beim Verdunsten 1,809 Grm. Fett (= 6,74 p.C. der Wolle). Dasselbe enthielt nur 0,13 p.C. Asche*), war also fast völlig rein. Das Wasser, mit welchem die ätherische Fettlösung durchgeschüttelt worden war, gab beim Verdampfen 0,1837 Grm. Rückstand (= 9,22 p.C. des unreinen Fetts). Dieser Rückstand bildete nach völliger Austrocknung eine braune, seifenartige Masse, welche sich vollständig in Wasser, grösstentheils in Alkohol löste; aus der Lösung schieden sich nach dem Versetzen mit Salzsäure Oeltropfen ab. Er hinterliess beim Verbrennen 18,35 p.C. Asche. Diese Asche war löslich in Wasser und gab in der Flamme starke Kali-Reaction**).

2) 34,087 Grm. Rohwolle von einem Rambouillet-Merino-Schafe wurden getrocknet und mit kaltem wasserfreien Aether

*) 1,124 Grm. Fett gaben beim Verbrennen 0,0015 Grm. Asche. Vermuthlich hätte man das Wollfett durch nochmalige Behandlung mit Wasser auch noch von diesen Aschen-Bestandtheilen befreien können.

**) 0,1837 Grm. gaben 0,0337 Grm. CO₂-haltige Asche. Nehmen wir an, dass die Asche nur aus kohlen-saurem Kali bestand, so würden 0,0337 Grm. derselben enthalten haben 0,0230 Grm. Kali (= 12,50 p.C. des Rückstands). Oelsaures Kali enthält 14,7 p.C. Kali.

extrahirt, die Lösung filtrirt und, nachdem ein Theil des Aethers abdestillirt war, in der beschriebenen Weise mit Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht, welche sich erst nach mehrtägigem Stehen von der wässerigen klar abschied, gab 4,9985 Grm. Fett (= 14,66 p.C. der Rohwolle) von nur 0,14 p.C. Aschengehalt; die wässerige Schicht gab 0,5225 Grm. Rückstand mit 0,081 Grm. (= 15,5 p.C.) Asche.

Aus vorstehenden Zahlen glauben wir schliessen zu dürfen, dass das aus roher Wolle durch Extraction mit Aether gewonnene Fett bis zu 10 p.C. seines Gewichts an mitgelösten Seifen enthalten kann, dass ihm diese Seifen durch Schütteln mit Wasser entzogen werden können.

Auch Reich und Ulbricht*) geben an, dass das von ihnen durch Extraction roher Wolle mit Aether erhaltene Fett durch mitgelöste Seifen (ölsaure Alkalien) verunreinigt war. Sie haben in 3 Fällen eine gewogene Menge des Aetherauszugs verascht und das die Asche allein zusammensetzende Kali und Natron gewogen. 100 Th. rohe Wolle gaben:

0,029 bis 0,121 Th. Kali,
0,001 „ 0,008 „ Natron.

Nehmen wir an, dass das gefundene Kali und Natron nur mit Oelsäure in Verbindung war, so würde die Menge der neben dem Fett aus 100 Th. roher Wolle gelösten ölsauren Alkalien betragen haben:

0,20 bis 0,82 Th. ölsaures Kali,
0,01 „ 0,08 „ ölsaures Natron,

0,21 bis 0,90 Th. ölsaure Alkalien.

Bei unseren Bestimmungen wurden neben dem Fett aus 100 Th. roher Wolle durch den Aether gelöst:

- 1) 0,68 Th. Seife,
- 2) 1,53 „ „

Das von Reich und Ulbricht erhaltene Fett scheint also in ähnlichem Verhältniss Unreinigkeiten enthalten zu haben, wie das von uns gewonnene.

Beim Waschen der Wolle mit Wasser wird bekanntlich die in derselben enthaltene Seife fast vollständig entfernt; gewaschene Wolle giebt daher an Aether reines Wollfett ab.

*) A. a. O., p. 126.

Um bei der Bestimmung des Fettgehalts der Rohwolle ohne weiteres richtige Resultate zu erhalten, würde man somit der Extraction mit Aether eine Extraction mit kaltem Wasser vorangehen lassen können, wenn man nur sicher wäre, dass durch letztere kein Fett entfernt würde. Es scheint aber die Seifenlösung, welche bei Behandlung der Wolle mit Wasser entsteht, mit dem Wollfett eine Emulsion zu bilden und einen beträchtlichen Theil des letzteren von der Wolle abzulösen *). Der folgende Versuch wird dies beweisen :

50,478 Grm. einer im Durchschnitt 6,96 p.C. Fett enthaltenden rohen Wolle (von einem Landschafe) wurden in einer Kochflasche mit destillirtem Wasser (von Zimmertemperatur) übergossen. Nach halbstündigem Stehen wurde die trübe Flüssigkeit abgespritzt **), dann neues Wasser aufgegossen, wieder abgespritzt, und so fort, bis das Wasser nichts

*) Hartmann (Inaug.-Dissert. p. 13) schüttelte die Lösung, welche bei Behandlung von Merino-Wolle mit kaltem Wasser sich gebildet hatte, mit Aether. Derselbe nahm nur eine geringe Menge eines gelben harzähnlichen Körpers auf. Hartmann glaubte danach annehmen zu müssen, dass bei Behandlung der Wolle mit kaltem Wasser kein Fett entfernt wird. Als er aber die Wolle mit warmem Wasser behandelte, bildete letzteres mit dem über seinen Schmelzpunkt erwärmten Fett eine Emulsion und nahm einen beträchtlichen Theil desselben auf. Durch eine gehörige Steigerung der Temperatur konnte er die Wolle in ihrem eigenen wässerigen Schweisse fast vollständig entfetten. — Dass wir bei der Behandlung der Wolle mit kaltem Wasser ein anderes Resultat erhielten, als Hartmann, erklärt sich vielleicht aus der Verschiedenheit des Fettschweisses der von uns untersuchten Wolle.

**) Zu diesem Zwecke wurde auf die Kochflasche, in der die Wolle enthalten war, ein doppelt durchbohrter, mit 2 Glasröhren versehener Kork aufgesetzt. Die eine dieser Glasröhren reicht bis in die Flüssigkeit hinab; sie ist am unteren Ende mit feinem Leinen überbunden. Die zweite Glasröhre reicht nur bis in den Hals der Kochflasche. Indem man durch diese zweite Röhre Luft in die Kochflasche einbläst, presst man die Flüssigkeit durch die erstere Röhre und einen mit derselben verbundenen Kautschuk-Schlauch in ein nebenstehendes Gefäss über, während die Wollfasern von dem Leinen, mit dem die Glasröhre am untern Ende überbunden ist, vollständig zurückgehalten werden. — Wenn man die Wolle nicht in der eben beschriebenen Weise, sondern durch Auspressen unter Wasser mit der Hand wäscht, so ist vermuthlich der Verlust an Fett ein noch grösserer.

mehr aufnahm. Die gewaschene Wolle wurde getrocknet und mit Aether extrahirt. Der filtrirte ätherische Extract hinterliess beim Verdunsten 2,226 Grm. Fett (= 4,41 p.C. der Rohwolle).

Die wässerige Flüssigkeit hatte ein Volum von 8000 C.C. 2000 C.C. derselben wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Gyps aufgerieben, bei 100° getrocknet und mit wasserfreiem Aether extrahirt. Der ätherische Extract gab 0,2910 Grm. (vermuthlich unreines) Fett. In 8000 C.C. waren also 1,164 Grm. Fett (= 2,31 p.C. der rohen Wolle) enthalten. Es war in diesem Falle etwa $\frac{1}{3}$ des gesammten Wollfetts in die Waschflüssigkeit eingegangen.

Richtige Zahlen für den Fettgehalt der rohen Wolle erhält man also nur in der Weise, dass man dieselbe mit Aether extrahirt und das gewonnene Fett durch Schütteln mit Wasser reinigt.

2) Ueber die Bestimmung des Gehalts der Wolle an Feuchtigkeit, Wollschweiss, Wollfett, reiner Wollfaser und Schmutz.

Die Bestandtheile, welche wir in der rohen Wolle unterscheiden können, sind 1) *Wollfett* (löslich in Aether), 2) *Wollschweiss* (löslich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol *), 3) *Wollfaser*, 4) *Schmutz*, 5) *hygroskopische Feuchtigkeit*. Um den Gehalt der Wolle an diesen sämtlichen Bestandtheilen zu bestimmen, haben wir folgende Methode angewendet:

Die Wolle wird in einer geräumigen Kochflasche abgewogen, dann vollständig ausgetrocknet (am zweckmässigsten, indem man die Kochflasche in ein Gefäss mit siedendem Wasser eintaucht und einen Strom von trockenem Wasserstoffgas durch dieselbe hindurchleitet). Der Gewichtsverlust giebt den Gehalt der Wolle an Feuchtigkeit an. Die Wolle wird hierauf mit wasserfreiem Aether übergossen, die Lösung nach halbstündigem Stehen abgespritzt; diese Operation wird wiederholt, bis der Aether nichts mehr aufnimmt. Die ätherische Fettlösung wird in der früher beschriebenen Weise durch

*) Wollfett und Wollschweiss begreift man zusammen unter dem Namen: *Fettschweiss*.

Schütteln mit Wasser gereinigt. Das beim Verdunsten des Aethers zurtückbleibende Fett wird bei 100° getrocknet und gewogen. Der beim Verdunsten des Waschwassers bleibende Rückstand wird zu dem in Wasser löslichen Antheil der Wolle hinzuaddirt.

Die mit Aether erschöpfte Wolle wird hierauf mit kaltem destillirten Wasser bis zur Erschöpfung extrahirt. Die wässerigen Extracte werden in der früher beschriebenen Weise durch Abspritzen von der Wollfaser getrennt, dann vereinigt und gemessen. Zur Bestimmung ihres Gehalts an festen Theilen wird eine abgemessene Menge derselben, nachdem sie zuvor durch Filtration von den beigemengten Schmutztheilen befreit ist, in einer gewogenen Platinschaale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Schaale mit dem Rückstand trocknet man auf heissem Sand im luftverdünnten Raume, bis ihr Gewicht constant ist. Der Rückstand bildet nach völliger Austrocknung eine braune, leicht zerreibliche Masse.

Die mit Aether und Wasser erschöpfte Wolle behandelt man mit Alkohol. Es lösen sich in demselben noch geringe Mengen von Seife.

Um die in Wasser und Alkohol un- oder schwerlöslichen Seifen der Erdalkalien zu entfernen, lässt man der Extraction mit Alkohol noch eine solche mit verdünnter Salzsäure (im Liter 4 C.C. concentrirte Salzsäure) folgen. Man wäscht mit Wasser nach, bis alle Säure entfernt ist. Der Extract wird eingedampft, der Rückstand auf heissem Sand im luftverdünnten Raum getrocknet, bis sein Gewicht constant ist*). Die genannten Seifen können bei der Behandlung mit Salzsäure zersetzt werden; um die Wolle ganz frei von Fettsäuren zu erhalten, ist es daher nothwendig, der Extraction mit Salzsäure noch eine solche mit Alkohol und Aether folgen zu lassen.

Die in solcher Weise extrahirte Wollfaser ist frei von allen löslichen Bestandtheilen, aber noch verunreinigt durch

*) Bei schmutzreichen Wollen gehen durch die verdünnte Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen Kalk in Lösung. Der grösste Theil desselben stammt vermuthlich nicht von Kalkseifen, sondern von dem im Schmutze enthaltenen Kalkstaub ab.

Schmutz (Sand, Futter- und Koththeilchen u. dgl.). Man entfernt denselben am besten durch Schütteln und Zerzupfen der Wolle, zuletzt durch Auslesen mit der Pincette. Ein geringer Verlust an Wollfaser ist dabei kaum zu vermeiden. Es ist zweckmässig, den ausgeschüttelten und ausgezupften Schmutz auf einem Bogen Papier zu sammeln und auf einem engmaaschigen Siebe mit Wasser zu waschen. Die im Schmutze enthaltenen Wollfäserchen ballen sich dabei zusammen und lassen sich zum grössten Theile wiedergewinnen, während der Sand etc. durch die Maaschen des Siebes fällt. Die Wollfaser wird im Wasserstoffstrom getrocknet und dann gewogen.

Den Gehalt der Wolle an Schmutz bestimmt man aus dem Verluste.

Wir haben in solcher Weise 2 Wollen (No. 1 und 6 der folgenden Tabelle) vollständig untersucht. Von 6 anderen Wollen (No. 2—5 und 7—8) führen wir den Gehalt an Feuchtigkeit, in Wasser löslichen Bestandtheilen und reiner Wollfaser an. Wir bemerken dabei, dass diese letzteren Wollen in fetthaltigem Zustande mit Wasser extrahirt wurden. Das Fett, welches möglicherweise als Emulsion in die Wasserextracte eingegangen war, wurde durch Filtration entfernt; die filtrirten Extracte bildeten klare, braun gefärbte Flüssigkeiten.

In 100 Th. lufttrockner Wolle sind enthalten :

	Wolle von Landschafen					Wolle von Rambouillet-Vollblut-Schafen *)			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
Feuchtigkeit	23,48	16,90	16,92	18,86	17,45	12,28	10,83	11,62	
Fett (gereinigt)	7,17	—	—	—	—	14,66	—	—	
Bei successiver Behandlung	in Wasser löslich (Wollschweiss)	21,13	20,73	22,98	21,78	22,26	21,83	20,50	22,49
	in Alkohol löslich	0,35	—	—	—	—	0,55	—	—
	in verdünnter Salzsäure löslich . .	1,45	—	—	—	—	5,64	—	—
	in Alkohol und Aether löslich . .	0,29	—	—	—	—	0,57	—	—
Reine Wollfaser	43,20	50,08	43,50	46,54	42,28	20,83	32,78	29,51	
Schmutz	2,93	—	—	—	—	23,64	—	—	
	100,00					100,00			

*) No. 7 war Wolle von einem Rambouillet-Bock, No. 8 von einem Rambouillet-Schaf; No. 6 eine gemischte Probe.

Die unter No. 1—5 der vorstehenden Tabelle aufgeführten Wollen stammen von Landschafen (Hammeln), welche zu Fütterungsversuchen benutzt und fast nur in geschlossenen, staubfreien Räumen, zum grossen Theile ohne Streu gehalten waren; diese Wollen enthielten daher nur sehr geringe Mengen von Schmutz. Die Rambouillet-Wolle verdanken wir der Güte des Herrn Amtraths Grieffenhagen in Weende.

3) Chemische Zusammensetzung des in Wasser löslichen Antheils der Wolle.

Der in Wasser lösliche Antheil der Wolle (Wollschweiss) besteht nach den Untersuchungen von Vauquelin, Chevreul, Reich, Ulbricht und Hartmann vorzugsweise aus den Kaliseifen der Oel- und Stearinsäure, vermuthlich auch noch anderer fixer Fettsäuren; er enthält ferner in geringer Menge Kalisalze flüchtiger Fettsäuren (Essig- und Baldriansäure sind bestimmt nachgewiesen), Chlorkalium, Ammoniaksalze, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Wir haben uns, gemäss dem Zweck dieser Arbeit, nicht damit beschäftigt, die verschiedenen organischen Stoffe des Wollschweisses zu trennen, sondern uns darauf beschränkt, die Elementarzusammensetzung desselben festzustellen. Wir führen im Folgenden die Zahlen an, welche wir für den Gehalt des Wollschweisses an Stickstoff, an Mineralbestandtheilen, an Kohlensäure und Ammoniak, und für die Zusammensetzung der Wollschweiss-Asche gefunden haben. Die Bestimmung dieser Bestandtheile wurde in den Wasserextracten der Wollen No. 2—5 und 7—8 nach folgenden Methoden ausgeführt:

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 500 C.C. des wässerigen Woll-Extracts *) mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Gyps aufgerieben und mit Natronkalk geglüht, das gebildete Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

Zur Bestimmung des Aschengehalts wurden 2 Liter des

*) Zur Extraction mit Wasser wurden Woll-Portionen von 100 bis 150 Grm. angewendet. Zur vollständigen Erschöpfung derselben waren Wassermengen von 8—10 Liter erforderlich.

Extracts in einer Silberschaale eingedampft, der Rückstand durch Glühen in der Muffel verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und der feste Rückstand mit der durch Verbrennen der extrahirten Kohle erhaltenen Asche vereinigt.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts wurden 200 C.C. des Extracts mit Salzsäure neutralisirt, auf ein geringes Volumen eingedampft und in letzterem nach der Schlösing'schen Methode (durch Mischen mit Kalkmilch in der Kälte und Auffangen des entwickelten Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure) das Ammoniak bestimmt.

Die Kohlensäure im Extract wurde nach der Kolbe'schen Methode bestimmt.

Die Trockensubstanz der Wassereextracte hatte folgende Zusammensetzung:

	Wolle von Landschafen				Wolle von Rambouillet-Vollblut-Schafen	
	2.	3.	4.	5.	7.	8.
Organische Substanz	58,92	59,47	59,76	61,86	59,12	60,47
Darin Stickstoff	1,85	1,89	2,57	2,81	3,27	3,42
Mineralstoffe (Kohlensäure-frei)	41,08	40,53	40,24	38,14	40,88	39,53
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Obige Mengen von Stickstoff und von Mineralstoffen betragen in Procenten der lufttrockenen rohen Wolle:

	Wolle von Landschafen				Wolle von Rambouillet-Vollblut-Schafen	
	2.	3.	4.	5.	7.	8.
Stickstoff	0,38	0,43	0,56	0,63	0,67	0,77
Mineralstoffe (CO ₂ -frei) .	8,52	9,31	8,76	8,49	8,38	8,89

Der Gehalt der Wassereextracte an Ammoniak und an fertig gebildeter Kohlensäure betrug:

		Wolle von Landschafen				Wolle von Rambouillet-Vollblut-Schafen	
		2.	3.	4.	5.	7.	8.
Ammoniak	a) in Procenten der Trockensubstanz des Wasserextracts	0,36	0,48	0,06	0,46	—	—
	b) in Procenten der rohen Wolle	0,07	0,11	0,01	0,10	—	—
Kohlensäure	a) in Procenten der Trockensubstanz des Wasserextracts	4,07	3,14	5,97	5,74	1,70	1,96
	b) in Procenten der rohen Wolle	0,84	0,72	1,30	1,28	0,35	0,44

Der Gehalt des Wollschweisses an Ammoniaksalzen ist, wie vorstehende Zahlen beweisen, nur ein sehr geringer. Die gefundenen Ammoniakmengen genügen nicht zur Erklärung des Stickstoffgehalts des Wollschweisses; es muss also noch irgend eine andere Stickstoffverbindung (vielleicht Harnstoff?) in demselben enthalten sein. Salpetersäure, welche Reich und Ulbricht in geringen Mengen im Wollschweisse gefunden haben, konnten wir nicht nachweisen.

Die Wasserextracte der von uns untersuchten Wollen reagirten sämmtlich stark alkalisch; die in denselben enthaltene Kohlensäure war daher ohne Zweifel mit Kali in Verbindung. Berechnen wir die von uns gefundenen Kohlensäuremengen auf kohlen-saures Kali, so ergibt sich, dass 100 Th. Rohwolle enthielten :

2.	3.	4.	5.	7.	8.
2,64	2,26	4,08	4,02	1,10	1,38 Th. KO ₂ CO ₃ .

Hartmann*) fand in Rambouillet-Wolle 2,9 p.C. kohlen-saures Kali. Auch Chevreul**) hat stets alkalische Reaction des Wollschweisses gefunden und nimmt an, dass dieselbe von einem Gehalt an kohlen-saurem Kali herrühre. Reich und Ulbricht***) dagegen konnten in den von ihnen untersuchten Rohwollen nur höchst geringe Mengen fertig gebildeter Kohlensäure (bis zu 0,1 p.C.) auffinden †). Sie neh-

*) Inaug.-Dissert. p. 10.
 **) Compt. rend. t. 62, p. 1015.
 ***) Ann. d. Landwirthsch. 49, 133.

†) Die Wasserextracte dieser Wollen scheinen neutrale Reaction gehabt zu haben.

men daher an, dass zwar kohlen-saures Kali vom Schafe secernirt werde, dass dasselbe jedoch energisch auf das Fett einwirke und somit als kohlen-saures Kali nicht nachzuweisen sei. Auch Maumené und Rogelet*) geben an, dass der wässerige Auszug der Wolle neutral reagire und kein kohlen-saures Alkali enthalte. Alkalische Reaction werde nur dann beobachtet, wenn sich in Folge einer Gährung kohlen-saures Ammoniak gebildet habe.

Für die von uns untersuchten Wollen kann diese Erklärung nicht zutreffend sein, denn die in denselben gefundenen Ammoniakmengen reichen nicht entfernt zur Sättigung der gefundenen Kohlensäure aus. Wir müssen also annehmen, dass in der Regel der Wollschweiss alkalisch reagirt und kohlen-saures Kali enthält. Ohne Zweifel wirkt dieses kohlen-saure Kali auf das Wollfett ein — das Product dieser Einwirkung sind die im Wollschweiss enthaltenen Kaliseifen — und es kann offenbar vorkommen, dass bei diesem Process das kohlen-saure Kali vollständig verbraucht wird, dass ein wässriger Auszug der Wolle dann neutrale Reaction besitzt.

Das kohlen-saure Kali des Wollschweisses spielt eine nicht unwesentliche Rolle bei der sogenannten Rückenwäsche der Wolle. Es erleichtert in Verein mit den Seifen des Wollschweisses die Ablösung des Schmutzes von der Wollfaser in hohem Grade.

Die Wollschweiss-Asche hatte folgende Zusammensetzung:

	von 2 und 3 vereinigt		von 4 und 5 vereinigt	
	a) CO ₂ -haltig	b) CO ₂ -frei	a) CO ₂ -haltig	b) CO ₂ -frei
Kali	58,94 p.C.	79,42 p.C.	63,45 p.C.	84,99 p.C.
Natron	2,76 "	3,72 "	Spur	Spur
Kalk	2,44 "	3,29 "	2,19 "	2,93 "
Magnesia	1,07 "	1,44 "	0,85 "	1,14 "
Eisenoxyd	sehr geringe Menge, nicht bestimmt			
Chlor	4,25 "	5,73 "	3,83 "	5,13 "
Schwefelsäure	3,13 "	4,22 "	3,20 "	4,28 "
Phosphorsäure	0,73 "	0,98 "	0,70 "	0,94 "
Kieselsäure	1,39 "	1,88 "	1,07 "	1,43 "
Kohlensäure	25,79 "	— "	25,34 "	— "
	100,50 p.C.	100,68 p.C.	100,63 p.C.	100,84 p.C.
ab O für Cl	0,96 "	1,29 "	0,86 "	1,16 "
	99,54 p.C.	99,39 p.C.	99,77 p.C.	99,68 p.C.

*) Bull. soc. chim. 4, 472; Kopp, Jahresber. f. Chem. 1865, p. 776.

Die Wollschweiss-Asche besteht, wie man aus vorstehenden Zahlen sieht, zum weitaus überwiegenden Theile aus Kalisalzen. Natron ist in der Asche von No. 4 und 5 nur in Spuren, in der von No. 2 und 3 nur in sehr geringer Menge enthalten. Der grösste Theil des Kalis ist an Kohlensäure gebunden, welche bei der Einäscherung aus den organischen Bestandtheilen des Wollschweisses entsteht. Völlig übereinstimmend mit vorstehenden Zahlen ist die Analyse von Wollschweiss-Asche, welche Maumené und Rogelet *) mittheilen. Dieselben fanden:

Kohlensaures Kali	86,78 p.C.
Chlorkalium	6,18 "
Schwefelsaures Kali	2,83 "
SiO ₃ , Al ₂ O ₃ , KO, }	4,21 "
PO ₅ , CaO, MgO, }	4,21 "
Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , CuO)	4,21 "
100,00 p.C.	

Natron wurde in dieser Asche gar nicht gefunden. Hartmann **) untersuchte die Asche des Wasserextracts von Rambouillet-Wolle. In 2,122 Grm. Asche fand er 0,0535 Grm. in Wasser unlösliche und 2,0685 Grm. in Wasser lösliche Bestandtheile. Das in Wasser Unlösliche war grösstentheils kohlenaurer Kalk, während das in Wasser Lösliche fast nur aus Kalisalzen mit geringer Spur von Natronsalzen bestand. Das Kali war zum grössten Theile an Kohlensäure gebunden; daneben wurden Chlor und Spuren von Phosphorsäure und Schwefelsäure gefunden. Aus den Zahlen, welche Hartmann angiebt, berechnet sich folgende Zusammensetzung der Asche:

Kohlensaures Kali	83,1 p.C.
Chlorkalium (incl. phosphorsaures und schwefelsaures Kali)	14,6 "
Kohlensaurer Kalk	2,3 "
100,00 p.C.	

Der Wollschweiss umfasst diejenigen Stoffe, welche bei der Flusswäsche der Schafe vom Wasser fortgeführt werden. Es dürfte nicht überflüssig sein, auf die bedeutende Quantität

*) A. o. a. O.

**) Inaug.-Dissert. p. 9.

von Kali aufmerksam zu machen, welche bei dieser Art der Wollwäsche für die Landwirthschaft verloren geht. 100 Pfund ungewaschene Wolle geben im Mittel aus unseren Bestimmungen 8,73 Pfund (kohlenstofffreie) Wollschweiss-Asche. In diesen 8,73 Pfund sind nach unseren Analysen durchschnittlich 7,17 Pfund Kali enthalten.

Das Waschwasser von 100 Pfund roher Wolle besitzt, wenn man auch die in demselben enthaltenen Stickstoff- und Phosphorsäuremengen in Rechnung zieht, durchschnittlich einen Düngerwerth von 19,1 Sgr. (das Pfund Kali zu 2 Sgr., das Pfund Stickstoff zu 8 Sgr., das Pfund Phosphorsäure zu 3 Sgr. gerechnet).

4) Chemische Zusammensetzung der reinen Wollfaser.

Die in früher beschriebener Weise aus den Wollen No. 2 bis 5 und 7—8 dargestellten *reinen Wollfasern* wurden der Elementaranalyse unterworfen. Die Ermittlung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlegung von Kupferoxyd und metallischem Kupfer, die Ermittlung des Stickstoffs durch Verbrennen mit Natronkalk. Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Wollfaser mit reinem Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen und die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Aschenbestandtheile waren in den Wollfasern nur spurenweise enthalten.

Wir fanden folgende Mengen:

		Wollfaser von					
		No. 2.	3.	4.	5.	7.	8.
		0,08	0,11	0,37	0,24	0,19	0,23
		p.C. Asche.					

Auf aschenfreie Substanz berechnet, war die procentische Zusammensetzung der Wollfasern folgende:

	Wolle von Landschaften				Wolle von Rambouillet-Schaaf	
	2.	3.	4.	5.	7.	8.
Kohlenstoff	49,25	49,49	49,67	49,89	49,58	50,45
Wasserstoff	7,57	7,58	7,26	7,36	7,19	7,27
Stickstoff	15,86	15,55	16,01	16,08	15,54	15,73
Schwefel	3,66	3,73	3,41	3,57	3,69	3,43
Sauerstoff	23,66	23,65	23,65	23,10	24,00	21,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Analysen der Wollfaser sind unseres Wissens früher nur von Scherer *) und von Reich und Ulbricht **) ausgeführt worden. Ersterer fand:

	auf aschefreie Substanz berechnet
Kohlenstoff	50,65 p.C.
Wasserstoff	7,03 "
Stickstoff	17,71 "
Sauerstoff und Schwefel	24,61 "
	100,00 p.C.

Die zur Analyse benutzte Wollfaser war durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt worden; sie enthielt noch 2 p.C. Asche.

Ulbricht fand in aschehaltiger ***) Wollfaser:

Kohlenstoff	50,48 p.C.
Wasserstoff	7,00 "

Der Schwefelgehalt der Wollfaser schwankt nach den Bestimmungen von Reich zwischen 2,85 und 3,84 p.C.; nach den Bestimmungen von Grothe †) zwischen 1,6 p.C. (ff. Kammwolle) und 3,4 p.C. (Haidschnuckenwolle); v. Bibra hat nur 0,87 p.C. Schwefel im Wollhaar gefunden.

Die von uns ausgeführten Wollfaser-Analysen weichen, wie man sieht, hinsichtlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs von den schon vorhandenen Analysen nicht bedeutend ab. Der Schwefelgehalt des Wollhaars dagegen scheint, wenn man alle bis jetzt gemachten Bestimmungen berücksichtigt, innerhalb ziemlich weiter Grenzen hin und her zu schwanken.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, 58.

**) Ann. d. Landwirthsch. 49, 138.

***) Die von Reich und Ulbricht dargestellten Wollfasern enthielten 0,06—0,29 p.C. Asche.

†) Dies. Journ. 89, 420.

XXV.

Ueber Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege.

Von

G. Rose.

(A. d. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1869.)

Man hat in der neueren Zeit Kieselsäure mehrfach in krystallisirter Form, wenn auch stets nur in sehr kleinen mikroskopischen Krystallen dargestellt, doch gelang dies stets nur auf nassem, nie auf trockenem Wege. So stellte Senar-mont *) sie dadurch dar, dass er eine Auflösung von Kieselsäure in verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einer verschlossenen Glasröhre einer Hitze von 200—300° aussetzte, worauf sich die Kieselsäure als sandiges Pulver abschied, das unter dem Mikroskop betrachtet aus lauter durchsichtigen deutlich erkennbaren Krystallen in der Form des Quarzes bestand. Daubrée, nachdem er früher schon Quarz in undeutlich krystallinischem Zustande durch Zersetzung von Chlor- oder Fluorkieselgas mit Wasserdämpfen in einer glühenden Porcellanröhre dargestellt hatte, erhielt später noch etwas grössere, bis 2 Mm. lange Krystalle auch in der Form des Quarzes, als er gewöhnliches Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte **). Wenn man den Quarz für sich allein bei hoher Hitze schmilzt, so bildet er beim Erkalten ein Glas. Da aber krystallisirte Kieselsäure wie Quarz als Gemengtheil von Gebirgsarten vorkommt, die wie Trachyt, Granit, Quarzporphyr in Lavaströmen, oder, in Spalten anderer Gesteine eingedrungen, als Gesteinsgänge vorkommen, also früher flüssig gewesen sein müssen, so sollte man voraussetzen können, dass der Quarz sich auch durch Schmelzung, oder auf trockenem Wege bilden könne. Ich hatte deshalb in dieser Hinsicht schon früher Versuche an- gestellt und beschrieben ***), die es wahrscheinlich machten, dass

*) Ann. de chim. et de phys. 1851, 32, 142.

**) Compt. rend. t. 45, p. 792.

***) Monatsber. d. Akad. 1867, p. 140; dies. Journ. 101, 228.

sich Quarz oder wenigstens eine krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege bilden könne. Ich zeigte, dass die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sei, da sie sich in Kalilauge nicht auflöst; aber sie scheidet sich hierbei in so kleinen, zusammengehäuften Krystallen aus, dass ich über ihre Form auch bei starker Vergrösserung unter dem Mikroskop nichts ausmachen konnte. Auch selbst bei Schmelzungen grösserer Mengen im Platintiegel über der Gasflamme waren die Resultate nicht anders, und als ich ein Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz mit Adular, beide gepulvert und wohl gemengt im Platintiegel, dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, zersetzte bei der grossen Hitze des Porcellanofens das Platin des Tiegels das Phosphorsalz, der ganze Tiegel floss zu einem ganz krystallinischen Phosphorplatinregulus im Innern der übrigen verschlackten Masse zusammen; der Versuch gelang nicht.

Ich musste diese Versuche unterbrechen, und habe sie später wieder aufgenommen, ohne im Stande zu sein, sie jetzt ganz zu Ende zu führen, was ich mir für eine spätere Zeit vorbehalte. Sie haben indessen jetzt schon zu einem Resultate geführt, das ich nicht unterlassen wollte, der Akademie vorzulegen. Ich habe die Schmelzversuche im Feuer des Porcellanofens der hiesigen Königl. Porcellanmanufactur fortgesetzt, was mir wie früher durch die grosse Bereitwilligkeit sowohl des Directors der Manufactur, des Hrn. Geh. Rathes Möller, als auch der Arkanisten, der Herren Dr. Elsner und Herzog möglich war. Zuerst wurde wieder Phosphorsalz mit Adular geschmelzt; wie früher drei Raumtheile des geschmolzenen und zerriebenen Salzes mit einem Raumtheile des zerriebenen Adulars, doch geschah diesmal die Schmelzung in einem Tiegel von Biscuit. Die Masse war gut geschmolzen. Sie wurde in dem Tiegel mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure begossen, und warm gestellt, wodurch sie sich nach einiger Zeit unter Hinterlassung eines schneeweissen erdigen Rückstandes auflöste, welcher filtrirt und ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet, kann man

sehen, dass er aus lauter einzelnen oder mit anderen verbundenen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln besteht, die regelmässig sind, da sie im polarisirten Licht sich wie einaxige Krystalle verhalten; bei der Düntheit der Krystalle sieht man an denen, die mit der Hauptfläche der Tafel horizontal liegen, kein Ringsystem und im Inneren desselben keine Farben, aber sie erhellen nicht, oder nur, wenn sie in schiefer Lage liegen, das durch gekreuzte Nicols hervorgerufene Dunkel des Gesichtsfeldes. Ihr spec. Gew. wurde in einem Versuche 2,311, bei einer Wiederholung mit demselben Material 2,317 gefunden. Zu dem ersteren Versuche wurden 3,1004 Grm., zu dem letzteren zufällig eine fast gleiche Menge, 3,1028 Grm., genommen. Ich halte das letztere Resultat für das genauere.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure hat also alle Eigenschaften des Tridymits oder der Kieselsäure in der vom Quarz verschiedenen Form, wie sie inzwischen von vom Rath in den Drusen des Trachyts von Pachuca in Mexico entdeckt *), und auch später von Sandberger in den Trachyten vom Mont Dore und vom Siebengebirge aufgefunden ist. Vom Rath giebt das spec. Gew. des natürlichen Tridymits nach 3 Versuchen mit verschiedenen Mengen zu 2,316, 2,312 und 2,295 an; die beiden ersten Zahlen sind mit denen, die ich gefunden, fast übereinstimmend.

Der von mir dargestellte Tridymit ist in Auflösungen von Kalihydrat und kohlen-saurem Natron nicht völlig unlöslich, wie dies ja auch selbst der Quarz nach den Versuchen meines Bruders nicht ist **), aber sie ist doch nur sehr schwer auflöslich. Ich habe den künstlich dargestellten, selbst schon als feines Pulver erscheinenden Tridymit noch weiter im Achatmörser zerrieben, und eine Stunde mit einer concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Natron gekocht, ohne dass ich sah, dass sich die angewandte Menge merklich verminderte. Das filtrirte kohlen-saure Natron gab mit Chlorwasserstoffsäure gar keinen Niederschlag; das entstandene Chlor-

*) Monatsber. d. Akad. 1868, p. 201 u. dies. Journ. 104, 459.

***) Dies. Journ. 81, 223.

natrium aber zur Trockniss abgedampft, liess bei der Wiederauflösung in Wasser, einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Wenn daher vom Rath angeht, dass der natürliche Tridymit in kohlen-saurem Natron vollkommen auflöslich ist, so hat er offenbar nur kleine Mengen feingeriebenen Tridymits mit vielem kohlen-sauren Natron gekocht, was um so wahrscheinlicher ist, da der natürliche Tridymit bis jetzt nur in sehr geringer Menge vorgekommen ist; diese geringe Menge kann recht gut von dem kohlen-sauren Natron aufgelöst sein, und der Tridymit auf diese Weise auflöslicher erscheinen, als er in der That ist.

Ich habe nun statt des Adulars pulverförmige amorphe Kieselsäure genommen, die aus kieselsaurem Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und die ich der Güte des Herrn Rammelsberg verdanke. Es wurden wieder 3 Raumtheile geschmolzenen und zerriebenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt; die Masse war wiederum gut geschmolzen, und in ihr hatten sich wieder die Krystalle ausgeschieden, die durch Auflösung in heissem Wasser getrennt wurden. Das erhaltene Pulver unter dem Mikroskop betrachtet bestand aus noch grösseren sechsseitigen Tafeln wie früher, die auch häufig regelmässig baumförmig oder auf eine Weise gruppiert waren, welche vielleicht der, die bei den natürlichen Krystallen vorkommt, und worauf sich der dieser Kieselsäure von vom Rath gegebene Name bezieht, entspricht, was noch weiter zu untersuchen ist.

Ich habe nun noch andere Auflösungsmittel für die Kieselsäure versucht; zuerst kohlen-saures Natron. Da gleiche und doppelte Gewichtsmengen von Kieselsäure mit geglühtem kohlen-sauren Natron im Platintiegel im Porcellanofen geschmolzen, wie ich fand, immer nur ein ganz klares Glas gaben, so wurde nun ungefähr die dreifache Menge Kieselsäure, 8,4580 Grm. auf 2,9164 kohlen-sauren Natrons genommen. Ich erhielt wieder ein klares Glas, in welchem nun aber kleine, etwas graulichweisse, schwach durchscheinende Kugeln porphyrtartig eingemengt waren; sie hingen grösstentheils an der Oberfläche des Glases, ragten hier aber nicht

aus demselben hervor, sondern waren an der ganz ebenen Oberfläche wie abgeschnitten. Andere im Innern waren ganz rund, wenn sie sich nicht berührt, und dadurch in der Ausbildung gestört hatten. Im Bruch sind sie dicht; kleine Bruchstücke unter dem Mikroskop erscheinen feinkörnig. Das Glas, worin die Kugeln lagen, ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; mechanisch war es von ihnen nicht völlig zu trennen; ich habe daher die Kugeln nur möglichst vom Glase befreit und sie mit dem nun noch anhängenden Glase, sowie auch dieses selbst gewogen. Ich fand so das spec. Gew. der Kugeln 2,373, das Gewicht des Glases 2,391. Man kann hiernach wohl annehmen, dass die Kugeln Tridymit sind, und dass das hohe spec. Gew. nur durch das anhängende Glas, welches schwerer als der Tridymit, hervorgebracht ist.

Da ich schon früher gesehen hatte, dass Wollastonit geschmolzen, ein Glas giebt, so habe ich auch diesen als Schmelzmittel versucht. 4 Raumtheile des zerriebenen Wollastonits von Perhenniemi in Finnland wurden mit 1 Raumtheil amorpher Kieselsäure gut gemengt, und im Biscuittiegel im Porcellanofen geschmolzen. Es bildete sich ein grünliches Glas, ganz erfüllt mit grossen mit blossen Augen deutlich erkennbaren tafelartigen Krystallen, die sich gruppweise radial verbunden hatten, wie es schien ganz nach Art des natürlichen Tridymits. Die sechsseitigen Tafeln stehen senkrecht zur Oberfläche des Glases, doch liegen einzelne horizontal auf der Oberfläche zerstreut. Sie erscheinen noch deutlicher in dünn geschliffenen Platten unter dem Mikroskop, sind aber auch hier ungeachtet ihrer Grösse, ihrer Form nach nicht genauer zu bestimmen, da sie von dem umgebenden Glase, das von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, nicht getrennt werden können *). Dessenungeachtet kann man wegen der Aehnlichkeit der Form nicht zweifeln,

*) Das Glas, worin die Krystalle liegen, ist daher wahrscheinlich kein neutrales Silicat mehr, wie der Wollastonit, doch ist zu bemerken, dass der im Porcellanofen zu Glas geschmolzene reine Wollastonit, wenn auch fein zerrieben, von heisser Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen wird, während doch der krystallisirte mit Leichtigkeit damit gelatinirt.

dass die Krystalle Tridymit sind, der sich also auch auf diese Weise gebildet hat.

Da die Titansäure sich bei der Schmelzung mit Borax ganz anders verhält wie bei der Schmelzung mit Phosphorsalz, und sich im ersteren Falle beim Erkalten der geschmolzenen Masse Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letzteren Falle in der Form des Anatases ausscheiden*), so schien es mir nöthig, auch die Kieselsäure noch mit Borax dem Feuer des Porcellanofens auszusetzen. Ich schmelzte daher Boraxglas zuerst mit der doppelten Menge Kieselsäure, nämlich 4,4310 Grm. mit 8,2867 Grm. Kieselsäure, erhielt aber auf diese Weise nur ein ganz klares wasserhelles Glas**). Dasselbe wurde daher wieder fein zerrieben, und mit 5,0200 Grm. neuer Kieselsäure gemengt, so dass also, wenn sich bei der ersten Schmelzung von dem Borax nichts verflüchtigt hatte, 4,4310 Borax mit 13,3067 Kieselsäure geschmelzt wurden. Es entstand nun ein Glas, das voll kleiner Blasen ist und deshalb etwas opalisirt; auf ihm hatte sich zum Theil eine dünne schneeweisse Decke gebildet, die aus schmalen Streifen besteht, welche wiederum aus fasrigen, horizontal liegenden Theilen zusammengesetzt ist, die auf den Bändern der Streifen senkrecht stehen. Der äussere Streifen ist dem Rande der Decke parallel, die inneren liegen unregelmässig. Das Glas ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich, doch konnte durch Kochen damit ein Theil der Decke getrennt werden, wobei dieser in kleine Theile zerfiel. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen sich nun die Formen des Tridymits. Krystalle sind hier nicht einzeln zu sehen, das was dem blossen Auge als Fasern erscheint, besteht aus einer Gruppierung von Krystallen; aber

*) Monatsber. d. Akad. 1867, p. 130 u. 450.

**) Die Kieselsäure verhält sich also gegen Borax ganz anders wie die Thonerde. Um Krystalle von dieser zu erhalten, schmelzte Ebelmen (vergl. Ann. de chim. et de phys. 1851, 88, 63) 4 Th. zerriebenen Boraxglases mit 1 Th. Thonerde, worauf sich beim Erkalten sehr deutliche Krystalle in der Form des Corundes ausschieden. Bei früheren Versuchen hatte er weniger Borax genommen, doch war dabei die Masse nicht zum völligen Fluss gekommen.

diese Gruppierung und das was von der Form der einzelnen Krystalle zu sehen ist, ist ganz dem ähnlich, was sich bei der Schmelzung der Kieselsäure mit Phosphorsalz bildet, so dass auch hier nur Tridymit entstanden war.

Tridymit bildet sich aber nicht bloss durch Ausscheidung aus einem Flussmittel, sondern auch durch einfaches starkes Glühen sowohl der amorphen wie auch der rhomboëdrischen Kieselsäure. Dies geht schon aus den Versuchen meines Bruders bestimmt hervor. Mein Bruder hatte 1859 die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass der Quarz durch blosses starkes Glühen, ohne an absolutem Gewicht abzunehmen, sein spec. Gew. bedeutend vermindere, während sich das des Opals etwas vergrössere *). Fein gepulverter Bergkrystall mit einem spec. Gew. 2,651 dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sinterte zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liess; sein spec. Gew. war dadurch auf 2,394 und nach einem nochmaligen Erhitzen auf 2,329 gesunken **). Amorphe Kieselsäure, wie sie bei den Analysen der Silicate gewonnen wird mit dem spec. Gew. 2,2, erhielt durch das Brennen im Porcellanofen das höhere spec. Gew. 2,311. Dieselbe durch Zersetzung von Fluorkieselglas mittelst Wasser dargestellt, mit dem spec. Gew. 2,2, erhielt durch anhaltendes Weissglühen ein spec. Gew. 2,301, und dann weiter dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt das spec. Gew. 2,291; Infusorienerde aus der Lüneburger Haide mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gereinigt, vom dem spec. Gew. 2,2, im Feuer des Porcellanofens das spec. Gew. 2,303. Da damals der Tridymit noch nicht bekannt war, und man nur von den beiden Zuständen der Kieselsäure, dem amorphen des Opals, und dem krystallinischen des Quarzes, Kenntniss hatte, so schloss mein Bruder aus seinen Versuchen, dass durch blosses starkes Glühen im Porcellanofen der gepulverte Bergkrystall sich in amorphe Kieselsäure umändere, und das spec. Gew. der amorphen Kieselsäure bis zu 2,3 hinaufgehen könnte. Indessen ist die im Porcellanofen geglühte amorphe

*) Vergl. H. Rose über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure in dies. Journ. 81, 223.

**) A. a. O. p. 225.

Kieselsäure nicht mehr amorph, und der gegläthte Quarz noch krystallinisch, da beide eine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigen und bei gekreuzten Nicols heller erscheinen als der verdunkelte Grund, auch nach Beseitigung des Lichts durch reflectirende Flächen. Beide sind ferner in kohlen-saurem Natron nur sehr wenig auflöslich, und da auch das spec. Gew. ganz übereinstimmend mit dem des Tridymits ist, so ist auch anzunehmen, dass alle diese Substanzen in der Hitze des Porcellanofens in diesen Zustand übergegangen sind *).

Mein Bruder hatte auch die Veränderungen untersucht, die der Quarz des Granits im Feuer des Porcellanofens erleidet **). Ich hatte schon vor langer Zeit den Granitit von Warmbrunn im Porcellanofen schmelzen lassen, und hatte dazu denselben in kleine Stücke zerschlagen, und diese theils in einen Platin-, theils Kohlen- oder Biscuittiegel gethan. Es waren aber auf diese Weise nur die Silicate des Granitites zu einem graulich-schwarzen blasigen Glase geschmolzen; der Quarz war in seiner Form erhalten, und nur in seiner Beschaffenheit verändert, schneeweiss und feinkörnig geworden, von dem Glase wie früher von den übrigen Gemengtheilen umschlossen geblieben. Mein Bruder hatte den so veränderten Quarz aus dem Glase ausgesucht und sein spec. Gew. bestimmt; er fand es in Stücken gewogen 2,337, und zu feinem Pulver zerrieben 2,352. Auch diesen so veränderten Quarz

*) Feuerstein und Hyalith machen scheinbar eine Ausnahme, indem ihr spec. Gew. nach dem Brennen nicht ganz das des Tridymits ist. Feuerstein, der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, wurde weiss und mürbe, so dass er sich leicht im Mörser zerreiben liess, und sein spec. Gew. war dadurch bis auf 2,237 gesunken und beim Hyalith von Walsch in Böhmen mit einem spec. Gew. von 2,16—2,15 nach Graf Schaffgotsch (er enthält 3 Th. Wasser) stieg das spec. Gew. nur auf 2,20. Indessen ist der Feuerstein wohl keine ganz reine Kieselsäure, auch betrug sein spec. Gew. im ungeglühten Zustande nur 2,591, und der Hyalith, der sich beim Glühen sehr aufbläht, bildete eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen, war also nicht vollständig verändert, und sein spec. Gew. deshalb und auch wohl wegen seiner Porösität ungeachtet er als Pulver gewogen wurde, zu gering ausgefallen.

***) Er ist durch die Abwesenheit des weissen Glimmers ausgezeichnet und enthält nur schwarzen Glimmer.

hielt mein Bruder für amorphe Kieselsäure; das hohe spec. Gew. zeigt, dass es Tridymit sei. Ich habe von dem im Porcellanofen geschmolzenen Granitit von Warmbrunn ein dünnes Plättchen zur Untersuchung unter dem Mikroskop schleifen lassen, und ebenso von einem im Porcellanofen geschmolzenen eigentlichen Granit von Annaberg in Sachsen*), der im Feuer des Porcellanofens dieselben Veränderungen erlitten hatte, nur war das Glas, wegen der fast völligen Abwesenheit des schwarzen Glimmers im Granit, nur lichte graulich-weiss geworden. Die Quarzstücke des geschmolzenen Granitits und Granits erschienen unter dem Mikroskop nun eckig körnig, und zeigten eine deutliche Einwirkung auf das polarisirte Licht. In dem Glase des geschmolzenen Granits von Annaberg liegen aber noch andere kleine nadelförmige wasserhelle Krystalle theils einzeln zerstreut, theils sich um die Blasen des Glases radial, zum Theil auch tangential verbreitend, ohne aber in dieselben hineinzuragen. Sie gleichen ganz den nadelförmigen Krystallen, die in der Lava von Aphroessa bei Santorin in grosser Menge eingewachsen sind und sich in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop zeigen**), und von Zirkel auch noch in vielen anderen eruptiven Gesteinen beobachtet sind. Man kann selten die Endigung der durchsichtigen Krystalle deutlich erkennen, doch sieht man zuweilen hier eine Zuschärfung, und die Krystalle erscheinen so als langgezogene Sechsecke. Da die sechsseitigen Tafeln von bestimmt hexagonalen Krystallen, wie z. B. von Eisenglanz und einaxigem Glimmer, wenn sie eingewachsen vorkommen, sich oft zu langgezogenen Krystallen ausdehnen***), so konnte es wohl sein, dass dies auch hier der Fall war, und die Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg wie in der Obsidian- oder Pechsteinlava von Aphroessa Tridymit sind. Es wären diese dann der Theil des Quarzes, der von dem Glase der

*) Der vorzugsweise weissen Glimmer enthielt, und den ich der freundlichen Theilnahme des Herrn Dr. Elsner verdanke.

**) Vergl. die Beschreibung und Zeichnung dieser Krystalle von Zirkel in Leonhard's und Geinitz Jahrbuch von 1866, p. 769.

***) Monatsber. d. Akad. von 1869, p. 345 u. 353.

Silicate aufgelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wäre, während der übrige aufgelöst gebliebene Quarz nur mit Beibehaltung der Form in Tridymit umgeändert ist.

Um zu bewirken, dass der sämmtliche Quarz sich auflöse, habe ich den Granitit von Warmbrunn zu einem ganz feinen Pulver zerrieben, und ihn so im Biscuittiegel dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Ich erhielt nun ein schwarzes, an den Kanten mit grünem Lichte durchscheinendes Glas, das, wenn auch noch voller Blasen, doch vollständig geschmolzen war, und die grösste Aehnlichkeit mit Obsidian hatte, der ja auch nichts anderes als geschmolzener Trachyt, der Granit der neueren Zeit ist. Der Quarz hatte sich vollständig aufgelöst, aber die nadelförmigen Krystalle des geschmolzenen Granits von Annaberg wie auch andere Ausscheidungen waren auch in den Dünnschliffen unter dem Mikroskop nicht sichtbar. Sie hatten sich auch bei der ersten Schmelzung des Granitits von Warmbrunn nicht gezeigt, und mit dem Granit von Annaberg habe ich die Versuche nicht wiederholt. Wenn nun auch die ausgeschiedenen Krystalle in dem geschmolzenen Granit von Annaberg Tridymitkrystalle sein sollten, so wäre es doch nicht unmöglich, dass sich auf diese Weise unter Umständen auch Quarzkrystalle bilden, denn sie finden sich, wenn auch nur sparsam, in dem Pechstein von Meissen, dem Perlstein von Tokay und zuweilen auch in dem Obsidian. In dem Berliner mineralogischen Museum befindet sich ein solcher von Humboldt gesammelter Obsidian von Zimapan in Mexico, in dem Krystalle von gläsigem Feldspath, Oligoklas und Quarz, letzterer in deutlichen Hexagondodekaëdern und in nicht unbedeutender Menge eingeschlossen sind, und ein anderer Obsidian, angeblich aus Telkobanya in Ungarn, mit fast zollgrossen deutlich faserigen Sphärolithkugeln ganz erfüllt, der kleine Drusen von deutlichen durchsichtigen Quarzkrystallen enthält.

Die Umänderung in Tridymit erleidet der Quarz doch nur wenn er gepulvert, oder wie beim Schmelzen des Granits in kleinen Stücken angewandt wird. Grosse durchsichtige Quarzkrystalle erleiden diese Veränderung unter denselben Umständen nicht. Mein Bruder hatte einen wasserhellen

Bergkrystall dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt *); Form, Durchsichtigkeit und spec. Gew., das vor dem Brennen 2,651 und nach demselben 2,650 gefunden wurde, waren gleich geblieben, die ganze Veränderung, die wahrgenommen werden konnte, bestand nur in einigen Sprüngen, die er erhalten hatte. Kleinere Krystalle von derselben Druse, die nach unten zu, wo sie aufgesessen hatten, nur durchscheinend waren, hatten auch am oberen Ende nur einzelne Sprünge erhalten, am unteren Ende waren sie undurchsichtiger, weiss und sprüngiger geworden, so dass sie sich mit dem Finger leicht zerbröckeln liessen; sie waren hier auch schon etwas in ihrer Beschaffenheit verändert worden, was das spec. Gew. anzeigte, welches, nachdem die zerbröckelten Stücke fein zerrieben waren, nur zu 2,613 gefunden wurde. Mein Bruder erklärt dies Verhalten durch die vielen Sprünge, die bei den aufgewachsenen Krystallen am unteren Ende vorkommen, und die Ursache ihrer Undurchsichtigkeit an diesen Theilen wären, indem sie die Einwirkung der Hitze erleichterten, welche durch das Pulvern des Krystalls noch vermehrt würde. Es ist indessen merkwürdig, wie verschieden die verschiedenen Abänderungen des Quarzes sich in der Hitze verhalten. Während kleine durchsichtige Quarzkrystalle von Marmorosch im Platintiegel über eine Gasflamme $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, sich gar nicht verändern, wird ein klarer durchsichtiger Quarzkrystall, wie er auf Chalcedon aufsitzend, in den Höhlungen der Mandelsteine von Island vorkommt, und ein ebenso vorkommender Amethyst aus Brasilien ganz schneeweiss, der erstere durch und durch, der letztere nur auf der Oberfläche und im Innern milchweiss. Ein grosser klarer Bergkrystall mit noch etwas ansitzender Quarzmasse der Unterlage von Jerischau in Schlesien, erlitt im Porcellanofen nur die Veränderungen, wie sie mein Bruder beschrieben hat; ein ganz klares Bruchstück von einem grösseren Krystall aus der Schweiz blieb ganz durchsichtig, und erhielt nur unbedeutende Sprünge, während ein Bruchstück eines grossen Krystalls von Amethyst aus Brasilien, oder von dem Amethyst wie er auf stäng-

*) A. a. O.

ligem Quarz angewachsen in Wiesenbad bei Annaberg in Sachsen vorkommt, oder durchsichtige Quarzkrystalle auf einer dicken Lage von Chalcedon aus Island durch und durch schneeweiss, rissig, und in Tridymit umgewandelt werden. Bei dem Bergkrystalle aus der Schweiz kann man aber deutlich sehen, wie die Umänderung in Tridymit vor sich geht. Auf manchen Sprüngen, die der durchsichtige Krystall erhalten hatte, kann man beobachten, dass sich schon deutliche Täfelchen von Tridymit gebildet haben, die schon mit blossen Augen zu erkennen sind. Auch im Inneren sind ausser den grösseren, längere Strecken durchsetzenden Sprüngen ganz kleine entstanden, bei denen man zweifelhaft wird, ob es wirklich Sprünge oder nicht ganz dünne Täfelchen von entstandenem Tridymit sind; sie spielen Farben, was von Sprüngen wie von dünnen Krystallen herrühren kann, zuweilen sieht man aber unter diesen feine weisse Ringe, die wie eine anfangende Bildung von Tridymit erscheinen. Wie dem auch sein mag, so entstehen immer erst vor der Bildung des Tridymits im Quarz Spalten, auf denen nun der specifisch leichtere Tridymit Raum erhält sich zu bilden. Die leichte Umwandlung des Amethystes und des Quarzes auf Chalcedon in den Blasenräumen des Mandelsteines erklärt sich nun auch dadurch, dass dies sämmtlich Zwillingskrystalle sind, die aus Lagen von rechten und linken Krystallen bestehen, wodurch also wohl schneller Sprünge im Inneren entstehen, und so auch schneller Tridymit gebildet werden kann. Dies Schneeweisswerden der durchsichtigen Quarzkrystalle aus dem Mandelstein beim Glühen erfolgt aber so sicher, dass man dadurch leicht diese Quarzkrystalle von den übrigen durchsichtigen Quarzkrystallen unterscheiden kann.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Darstellung der Kieselsäure in ihren drei heteromorphen Zuständen, als Quarz, Tridymit und Opal auf trockenem Wege bis jetzt nur bei den beiden letzteren gelungen ist; bei dem Opal durch Schmelzung der Kieselsäure, bei dem Tridymit durch blosse Glühung derselben, oder durch Ausscheidung derselben aus einem Flussmittel bei seiner Erkaltung. Ob nun der Quarz, der specifisch schwerste, bei noch geringerer Temperatur oder

durch viel langsamere Erkaltung eines Flussmittels sich darstellen lässt, mus weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Aber anzunehmen, dass, weil er bisher auf trockenem Wege nicht dargestellt ist, er sich auf diese Weise nicht darstellen lasse, wäre doch ein übereilter Schluss.

XXVI.

Ueber Fluorwasserstoffsäure.

Von

G. Gore *).

(Philos. Transactions 1869, 173; Journ. of the Chem. Soc. 7, 368.)

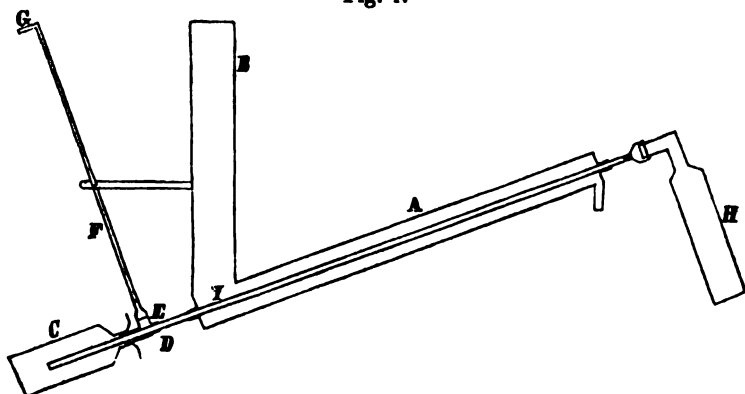
A. Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure.

Der Vf. stellt diese Verbindung nach der von Fremy zuerst benutzten Methode, Erhitzen von Fluorkalium-Fluorwasserstoff dar. Dieses Salz wird aus kohlen saurem Kali und reiner wässriger Fluorwasserstoffsäure erhalten, von der man so lange zu ersterem zufügt, bis die beim Erwärmen entweichenden Dämpfe einen deutlich sauren Geruch besitzen und Lakmus röthen. Das zur Trockne gebrachte Salz wird durch vorsichtiges Erhitzen geschmolzen. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen, harten, nicht zerfliesslichen Masse.

Zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure verwendet man den Platinapparat (Fig. 1). In die Retorte *H* (15,3 Cm. Höhe und 3,8 Cm. Durchmesser) werden 2800 Grains (181,4 Grm.) Fluorkalium-Fluorwasserstoff gebracht und bis zum Schmelzen erwärmt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu vertreiben. Die Retorte wird mit dem Platinrohr *I* (91,5 Cm. lang) luftdicht verbunden, was durch einen Kitt von Lampenruss und geschmolzenem Schwefel bewirkt wird. Das Rohr *I* umgibt man mit einer Kältemischung von 1 Th. Eis und $1\frac{1}{2}$ Th. Chlorcalcium, welche durch die offene Röhre *B* eingefüllt wird und verbindet es durch das Kniestück *D* mit der Flasche *C* und dem Ableitungsrohr *F*. Die Dichtungen werden durch

*) Vergl. die vorläufige Mittheilung dies. Journ. 106, 437.

Fig. 1.



ein Gemisch von Lampenruss und Paraffin luftdicht hergestellt. Die Röhre *F* ist bei *G* umgebogen, um zu verhindern, dass angezogene Feuchtigkeit in die Flasche fliesst. Durch allmählich stärker werdendes Erhitzen wird die Säure rasch überdestillirt, so dass nach etwa 20 Minuten der Boden der Retorte rothglühend wird, wodurch sich die Vollendung der Reaction anzeigt. Das Material stösst gegen Ende heftig und etwas Salz wird mechanisch mit übergerissen. Man destillirt dann die Säure noch einmal, wobei man die Retorte in Wasser von $37 - 38^{\circ}$ C. stellt. Unter diesen Bedingungen werden die Spuren von Wasser, welche die Säure enthält, von den geringen Mengen beigemischem Salz zurückgehalten.

Die so gewonnene Säure ist in hohem Maasse gefährlich und erfordert in der Behandlung die grösste Sorgfalt. Sie lässt beim Verdampfen keinen Rückstand; bei $15 - 16^{\circ}$ C. bildet sie eine farblose, durchsichtige, dünne und leicht bewegliche Flüssigkeit, welche ausserordentlich flüchtig ist. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht sie stark und zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. Vf. hebt sie in Platinflaschen auf, die durch eine Platinplatte verschliessbar sind. Diese wird durch die Paraffinmischung gedichtet und mit acht Schrauben festgepresst. Die Flaschen müssen an einen Ort gestellt werden, dessen Temperatur 15° C. nicht übersteigt, da sie sonst leicht platzen. Beim Experimentiren muss man immer eine Kältemischung bereit halten. Die Säure

greift Glas selbst bei wochenlanger Berührung nicht an, wenn alle Feuchtigkeit abgehalten wird.

Da die Angaben von Louget und Fremy von denen des Vfs. in Bezug auf die Eigenschaften der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure abweichen, so hat letzterer analytische Versuche angestellt, die ihn zu dem Schluss führen, dass die nach obiger Methode erhaltene Säure vollkommen wasserfrei ist.

Folgende Analysen zeigen, dass das durch Erhitzen bis zum Schmelzen getrocknete Fluorwasserstoff-Fluorkalium kein Wasser mehr enthält.

1) 100 Grains (6,4799 Grm.) KFl, HFl verloren beim Glühen bis zur beginnenden Rothgluth und bis keine sauren Dämpfe mehr fortgingen 25,57 Grm., während die Formel 25,59 verlangt. Berzelius hatte einen Glühverlust von 25,1 p.C. und einen Wasserstoffgehalt von 1,288 p.C. gefunden (der Theorie entspricht 1,280). Bei einem zweiten Versuch verloren 800 Grains (51,8392 Grm.) 204,6, entsprechend 25,57 p.C. 2063,3 Grains eines Salzes, welches vorher nicht hinreichend stark erhitzt war, verloren dagegen 547 Grains, statt der berechneten 528.

2) 100 Grs. Salz lieferten durch Behandeln mit Salzsäure 95,45 KCl . Die Theorie erfordert 95,47.

3) Der Fluorgehalt wurde durch Kieselsäure, welche durch Kochen mit Schwefelsäure nichts an Gewicht verlor, bestimmt. 78,2 Grs. fein gepulverten Salzes und 50 Grs. SiO_2 wurden in einer Platinschale allmählich mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure verjagt war. Die zurückbleibende Kieselsäure wurde ausgewaschen, getrocknet und geglüht; sie wog 19,3 Grains. Es waren also 30,7 aufgelöst worden. Die Formel KFl, HFl verlangt 30,277. Bei vier anderen Versuchen wurden 29,8, 29,6, 30,1 und 31,3 SiO_2 gelöst. Das Mittel aus den fünf Analysen ist 30,30.

Diese hier beschriebenen Versuche hat der Vf. durch Analysen der aus dem Fluorkalium-Fluorwasserstoff erhaltenen Säure controlirt. Annähernd genaue Resultate wurden durch vorsichtiges Verdünnen von Fluorwasserstoffsäure, die sich in einer Platinflasche befand, mit Wasser, nachheriges

Uebersättigen mit Kalilauge und Bestimmen des Fluorgehalts mittelst Kieselsäure erhalten. Die beste Methode ist aber, zu der Säure, nach dem Verdünnen mit Wasser, eine gewogene Menge reinen kaustischen Kalks zuzufügen und die getrocknete und geglühte Masse zu wägen. Das Zusetzen des Wassers geschah in einer Platinflasche von 6 Unzen Inhalt, welche mit einer 10 Cm. hohen Platinröhre versehen war, die man durch einen gut passenden Paraffinpfpfen verschliessen konnte. Diese Flasche wurde in eine Zinnbüchse, die mit einer Kältemischung umgeben war, gestellt, dann gewogen, die Fluorwasserstoffsäure durch die Röhre eingegossen, diese sorgfältig verschlossen und wieder gewogen. Es wurden dann $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Unze Wasser langsam in kleinen Tropfen zugegeben, um jedes Entweichen von Dämpfen zu verhindern.

1) 31,61 Grains Säure und 54,56 Grains Aetzkalk lieferten 71,93 Grains geglühte Masse, entsprechend 31,58 Grains Säure, also 99,90 p.C. HFL.

2) 50,26 Grains Säure und 77,54 CaO lieferten 105,18 Grains, entsprechend 100,01 p.C. HFL.

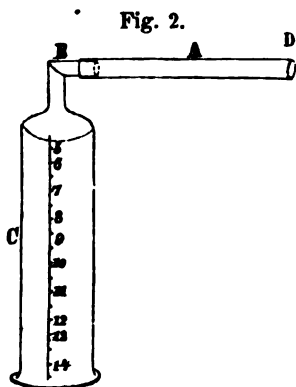
Bei der Analyse nicht rectificirter Säure wurden 97,09 p.C. erhalten.

Molekularvolum der Fluorwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung der Volumverhältnisse, in denen sich Fluor und Wasserstoff verbinden, hat der Vf. Fluorsilber mit der äquivalenten Menge Wasserstoff erhitzt und das Volumen der resultirenden Fluorwasserstoffsäure gemessen. Das Wasserstoffgas wurde durch Eintragen von Magnesiumstücke in verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 40 bis 50 Vol. Wasser), die sich in einer umgekehrten Flasche befand, dargestellt. Die Schwefelsäure war vor dem Gebrauch gekocht und mit einem Magnesiumstab umgerührt worden. Aus der Flasche wurde der Wasserstoff in ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss übergefüllt und mit Stücken von Kalihydrat getrocknet und dann in eine graduirte Röhre gebracht, in der es zur Entfernung jeder Spur von Sauerstoff mit trockenem Phosphor in Berührung blieb.

15,3 Grains reines Fluorsilber wurden in die gewogene

Platinröhre *A* (Fig. 2) gebracht, die ohne Löthstellen angefertigt war, eine Länge von 16,6 Cm., einen Durchmesser von 2,1 Cm. hat und bei *D* geschlossen ist. Das Fluorsilber wurde zur Entfernung aller



Feuchtigkeit bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt, wobei es an die Röhre anschmolz. Die Röhre wurde dann mit der Platinglocke *C* verbunden. Die Bindestelle durch eine geschmolzene Mischung von Schwefel und Lampenruss gedichtet und mit einer Lage des dünnsten vulkanisirten Kautschuks umwickelt. Das Gefäß *C* ist 15,3 Cm. lang, hat einen Durchmesser von

3,8 Cm. und ist ohne Löthstellen angefertigt. Glasgefäße wurden angegriffen, selbst wenn sie mit einem dicken Ueberzug von Paraffin sorgfältig überzogen waren, da Spuren von Feuchtigkeit kaum abzuhalten sind. Der ganze Apparat wurde so rasch wie möglich mit Quecksilber gefüllt und die adhären den Luftblasen durch starkes Klopfen entfernt. 5,5 Kubikzoll (90,128 C.C.) Wasserstoffgas wurden in die Glocke gebracht und durch Neigen alles Quecksilber aus der Röhre *A* ausfließen gelassen. Ein Stück Phosphor wurde eine Stunde lang mit dem Gas in Berührung gelassen, um den durch adhären den Luft eingedrungenen Sauerstoff zu entfernen. Der Apparat wurde aus der Quecksilberwanne in einen Glascylinder von 20 Cm. Höhe und 5 Cm. Durchmesser gebracht und so tief eingesenkt, dass die Zahl 5,5 der Theilung in gleicher Höhe mit einer am Glasgefäß angebrachten Marke stand. In das äussere Gefäß wurde so viel Quecksilber gegeben, bis es dasselbe Niveau erreichte und also innen und aussen gleich hoch stand.

Die Röhre *A* wurde horizontal unterstüzt und ein nasser Lappen nahe an die Bindestelle gelegt. Das andere Ende, an welchem das Fluorsilber sich befand, wurde durch eine Spirituslampe bis zur schwach sichtbaren Rothgluth erwärmt und ungefähr eine Stunde auf diesem Punkt erhalten. Dann

wurde für kurze Zeit eine bedeutend höhere Temperatur angewandt, doch keine so hohe, dass das reducirte Silber schmolz. Das Quecksilber im äusseren Gefäss wurde durch Heben und Senken des Platinapparats während des Versuchs auf demselben Niveau erhalten. Der ganze Apparat wurde dann in einem passenden Luftbad bis auf 100° C. erwärmt. Es wurde ein Thermometer ins Quecksilber und ein anderes nahebei in das Luftbad gehängt. Das äussere Quecksilber wurde wieder durch Heben des Gasometers auf dem alten Niveau erhalten und das Volum des eingeschlossenen Gases bei verschiedenen Temperaturen abgelesen. Jedesmal trat beim Zersetzen des Fluorsilbers, nach der ersten durch die Wärme verursachten Ausdehnung, Reduction des Volums ein, die beim Abkühlen auf $10 - 15^{\circ}$ C. beträchtlich wurde. Sie rührte von der theilweisen Condensation der gebildeten Fluorwasserstoffsäure her. Die blosse Wärme der Hand genügte, eine bedeutende Ausdehnung hervorzurufen.

Folgende Zahlen wurden bei zwei Versuchen erhalten.

1) 5,5 Cubikzoll Wasserstoff bei 10° C. und 15,3 Grains AgFl, zeigten eine Contraction bis auf 4,2. Bei 100° C. nahm das Gas den Raum 14,0 ein, entsprechend 10,84 bei 10° C.

2) 6 Cubikzoll Wasserstoff bei 10° C. und 16,4 Grains AgFl, zeigten erst Ausdehnung auf 7,8, dann Contraction bis auf 4,5. Bei $93,3^{\circ}$ C. (200° F.) wurde 14,5 abgelesen, entsprechend einem Raum von 11,2 bei 10° C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein Volum Wasserstoff, indem es sich mit Fluor verbindet, sein Volum verdoppelt, wie es bei Chlor der Fall ist.

Die vorhergehenden Versuche sprechen auch gegen die Ansicht von Prat*), dass Fluorsilber aus einem Aeq. Fluor, einem Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Silber bestehe.

Um den Verlust, welchen Fluorsilber beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoff erleidet, zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstromer geglüht bis keine sauern Dämpfe mehr auftraten. 12,7 Grains verloren 1,8 Grains, also 0,10 weniger als die

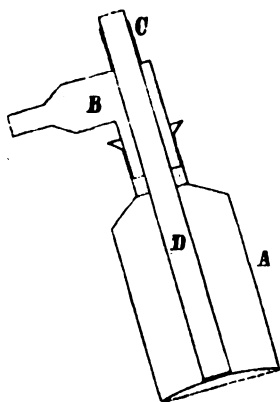
*) Compt. rend. August 1869, No. 9.

Theorie verlangt. Das Fluorsilber ist schwierig ganz frei von metallischem Silber zu erhalten, welches sich beim Trocknen bildet. Der Vf. hat durch Silberbestimmungen nachgewiesen, dass das von ihm angewandte geschmolzene Fluorsilber vollkommen wasserfrei war.

Zur Bestimmung des *spec. Gew.* der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure in condensirtem Zustand diente eine dünne Platinflasche mit durchlöcherterem Platinpfropfen. Dieselbe enthielt bei $15,5^{\circ}$ C. (60° F.) 1000 Grains destillirtes Wasser. Für die ganz reine Säure wurde bei $13,6^{\circ}$ C. 0,9885 bei zwei verschiedenen Versuchen gefunden. Eine weniger reine gab 1,036 bei $15,5^{\circ}$. Durch Wägen eines mit Paraffin gefüllten Platinrohrs in der Säure und dann in Wasser ergab sich bei $11,1^{\circ}$ C. die Zahl 0,9922. Bei Anwendung eines geschlossenen Platingefässes ergab dieselbe Methode das *spec. Gew.* gleich 0,9879. Das Platingefäss, welches die Säure enthielt, wurde beim Wägen mit einer dünnen Paraffinplatte bedeckt, welche eine Oeffnung hatte, durch welche der Platindraht, an dem das Gefäss hing, hindurchging.

Zur Bestimmung des *Siedepunkts* der Säure diente der

Fig. 3.



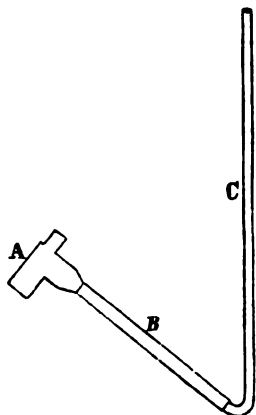
Platinapparat Fig. 3. Das Gefäss *A* von $2\frac{1}{2}$ Unzen Inhalt wurde mit 2 Unzen Säure gefüllt und durch die Röhre *B* mit der Condensationsröhre *I* (Fig. 1) verbunden. Ein Thermometer wurde in die unten geschlossene Röhre *D*, ein zweites in das Wasserbad gesteckt, in welchem *A* erwärmt wurde. Bei $19,5^{\circ}$ C. blieb das innere Thermometer constant, während das äussere 25° zeigte. Durch ein Stethoskop konnte das Kochen schwach, aber deutlich

gehört werden. — Bei $34\frac{1}{2}^{\circ}$ C. blieb die Säure noch vollkommen flüssig.

Die *Dampfension* der Säure ist bei $15,5^{\circ}$ C. sehr beträchtlich, sie wurde annähernd bestimmt. Eine Platinflasche von 6 Unzen Inhalt wurde mit 4—5 Unzen abgekühlter Säure

gefüllt, dann mit dem Kniestück aus Platin *A* (Fig. 4) luftdicht verbunden. *B* ist eine Platinröhre von 41,7 Cm. Länge und 0,95 Cm. Weite, mit ihr ist die Glasröhre *C* (76,25 Cm. lang und 0,32 Cm. weit) verbunden. Die beiden Röhren wurden auf eine Länge von 15,3 Cm. mit Quecksilber gefüllt und dann die Flasche auf 15,5° C. erwärmt. Bei dieser Temperatur war die Höhendifferenz der beiden Quecksilberneiveaux gleich 39,4 Cm.

Fig. 4.



Die Ordnung in den *elektrischen Relationen* zwischen verschiedenen Metallen u. s. w. in der reinen Säure bei — 17,8° C. (0° F.) ist folgende: Zink, Zinn, Blei, Cadmium, Indium, Magnesium, Kobalt, Aluminium, Eisen, Nickel, Wismuth, Thallium, Kupfer, Iridium, Silber, Gaskohle, Gold, Platin, Palladium. Die Säure befand sich bei diesen Versuchen in einem bedeckten, tiefen und engen Platingefäss, welches in einem Zinnkasten stand, der tief in eine Kältemischung eingesetzt war.

Der Vf. hat zahlreiche Versuche angestellt, um die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure zu elektrolysiren. Die Säure befand sich in einem Platingefäss, welches als Kathode diente; die Anode wurde in die Säure eingesenkt. Bei Anwendung einer Anode von Platin leitet die Fluorwasserstoffsäure besser als Wasser. Bei 4 Smee'schen Elementen beginnt sie zu leiten und bei 10 war die Leitung sehr deutlich. Es trat kein Ozongeruch auf. Die Platinanode überzog sich nach und nach mit einer rothbraunen Schicht. Diese bildet sich in grosser Menge bei Anwendung von 40 Elementen. Die braune Masse löst sich zum grössten Theil ab und wird dann durch diffundirte Wasserstoffbläschen zu metallischem Platin reducirt. Sie löst sich nicht in der Fluorwasserstoffsäure auf; von Wasser wird sie aber zu einer blutrothen Flüssigkeit (der Lösung von Platinchlorid ähnlich) gelöst.

Anoden von Gaskohle verloren bei Anwendung von 6 Elementen rasch ihren Zusammenhang und fielen zum gröss-

ten Theil als Pulver nieder. Holzkohle von den verschiedensten Holzarten wurde schon, ehe der Strom durchgeleitet wurde, zertrümmert.

Bei einer Anode von Blattgold fand nur für eine kurze Zeit Leitung statt, als 40 Elemente angewendet wurden. Das Gold überzog sich dabei mit einem rothbraunen Häutchen.

Folgende Beobachtungen wurden über das *chemische Verhalten* der abgekühlten Säure gegen verschiedene Substanzen gemacht. Brom wird zu einer orangerothten Flüssigkeit gelöst; Jod, Kohle, Bor, Silicium, Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor erleiden keine Veränderung. Die edlen und unedlen Metalle werden nicht angegriffen und entwickeln keinen Wasserstoff. Natrium und Kalium verhalten sich gegen die Säure ungefähr wie gegen Wasser; das letzte verursacht lebhaftere Verbrennung. Fast alle Salze der Alkalien und alkalischen Erden bringen starke chemische Wirkung hervor. Auf Borsäure, Kieselsäure (als fein gefälltes Pulver), die Anhydride der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, wirkt die Säure heftig ein; die Anhydride von seleniger Säure und arseniger Säure werden reichlich gelöst, die der Antimonsäure wenig oder gar nicht angegriffen. Chlorchromsäure mischt sich nicht mit Fluorwasserstoffsäure. Mit starker Salpeter- und Schwefelsäure mischt sie sich ruhig, mit starker Salzsäure unter heftigem Aufwallen. Mit Kalk, Baryt, Strontian, Natronhydrat und Kalihydrat vereinigt sie sich energisch, mit Magnesia weniger heftig. Keine Einwirkung wird durch die Superoxyde von Silber, Eisen, Blei, Thallium und Mangan und durch die Suboxyde oder Oxydule von Kupfer, Nickel, Kobalt, Cerium und Zinn hervorgebracht. Antimonoxyd, Wismuthoxyd, Silberoxyd, Beryllerde und Lanthanerde erzeugen starke chemische Einwirkung, werden aber nicht gelöst.

Die Oxyde und Oxydule von Quecksilber und Blei werden in Fluoride verwandelt und ebenso Zinkoxyd und Barymsuperoxyd. Platinoxid wurde wenig, Uran- und Chromoxyd reichlich gelöst; chemische Reaction trat mit den Oxyden von Vanadin und Titan und Thonerde ein. Auf salpetersaure Salze wirkte es wenig, bei einigen wird Salpetersäure frei.

Die Fluorverbindungen von Antimon, Wismuth, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen, Blei, Zinn, Cadmium, Zink, Mangan, Cer, Aluminium, Magnesium und Calcium wurden weder angegriffen noch gelöst; die Fluoride von Chrom und Uran lösten sich. Alkalische Fluoride wurden stark angegriffen; die Fluoride von Silber, Baryum und Lithium ebenso; Kryolith zischte stark, aber löste sich nicht. Das Verhalten der alkalischen Fluoride gegen Fluorwasserstoffsäure mag mit dem Verhalten der Oxyde gegen Wasser verglichen werden.

Von Chlorverbindungen blieben unverändert und ungelöst fester und flüssiger Chlorkohlenstoff, die Chloride von Ag, Hg, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Mn, Co, S, As, Sn und PCl_3 , während Antimonchlorid, Phosphorchlorid und Titanchlorid unter heftiger Reaction zersetzt wurden. Die Chloride und Bromide der Alkalien und alkalischen Erden wurden heftig angegriffen. Die Jodide verhielten sich im Allgemeinen wie die entsprechenden Chloride, die der Alkalien und alkalischen Erden werden unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt. Die chlorsauren Salze liefern freie Chlorsäure, bromsaures Kali freies Brom. Die kohlensauren Salze werden unter Aufbrausen zersetzt, die der Alkalien und alkalischen Erden unter sehr heftiger Reaction. Borsäure Alkalien bewirken ebenfalls heftige Reaction. Kieselfluoralkalien werden unter Aufbrausen gelöst. Von den Sulfiden werden nur die der Alkalien und alkalischen Erden unter Schwefelwasserstoffentwicklung angegriffen. Die chromsauren Salze liefern unter Entwicklung von Fluorchrom blutrothe Lösungen. Von den Cyanverbindungen wird aus Cyankalium Blausäure frei gemacht.

Viele organische Substanzen werden angegriffen. Dem chemischen Verhalten nach steht daher die Fluorwasserstoffsäure zwischen Salzsäure und Wasser; doch ist sie mit der ersten näher verwandt als mit dem letzteren.

B. Wässrige Fluorwasserstoffsäure.

Die käufliche Fluorwasserstoffsäure ist sehr unrein, sie enthält gewöhnlich grosse Mengen Schwefelsäure, schweflige

Säure, etwas Kieselfluorwasserstoffsäure, Arsenik und geringe Quantitäten von Salzsäure, Eisen, Kalk und anderen festen Bestandtheilen. Eine Probe von in Birmingham dargestellter Säure hatte das spec. Gew. 1,399 und enthielt 29,58 p.C. H_2SO_4 , 0,5 p.C. feuerbeständiger fester Masse und gab beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 4,08 p.C. S (arsenikhaltig). Bei anderen Proben schwankte das spec. Gew. von 1,17 bis 1,248 und der Schwefelsäuregehalt von Spuren bis 4,8 p.C. Der Gehalt an HFl schwankte von 10 bis 70 p.C. Letzterer wurde, wie oben angegeben, durch Kieselsäure bestimmt. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts schwacher Säuren wurde ein Guttaperchagefäss angewandt.

Um die käufliche Säure zu reinigen, wird zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die schweflige Säure zerstört und Arsenik gefällt. Enthält dieselbe mehr als 40 p.C. FII, was man durch Neutralisiren mit einer abgewogenen Menge kohlen-sauren Kalk findet (kohlen-saures Natron kann nicht angewandt werden, da Fluornatrium alkalisch reagirt), so verdünnt man vorher mit Wasser. Dann fügt man etwas mehr kohlen-saures Kali hinzu als zum Neutralisiren der Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure nöthig ist, deren Mengen man in der rohen Säure analytisch bestimmt hat, lässt klar absitzen und decantirt.

Fast der ganze Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entweicht bei dem Aufbrausen; durch sorgfältiges Zufügen von kohlen-saurem Silber oder Silberoxyd wird das noch Zurückgebliebene entfernt. Die klare Flüssigkeit wird aus einer Bleiretorte, welche man in einem Oelbad auf 100—180° C. erwärmt, überdestillirt. Man benutzt zum Condensiren der Dämpfe eine Platinröhre, die durch einen Liebig'schen Kühler gekühlt wird. Die Säure wird noch einmal destillirt, um ganz rein erhalten zu werden. Dieselbe darf nicht mit Bleigefässen in Berührung kommen. Der Vf. hat nach dieser Methode wiederholt mehrere Gallonen reine Säure dargestellt.

Heisse Verbindungsstellen an dem Apparat werden am besten durch einen Firniss von vulkanisirtem Kautschuk oder durch Umwickeln mit Bändern der dünnsten und besten

Qualität vulkanisirten Kautschuks, welche durch getheerte Fäden befestigt werden, gedichtet.

Die so dargestellte Säure war sehr rein; sie hinterliess nur eine Spur festen Rückstand beim Verdampfen; durch Zink wurde weder Schwefelwasserstoff noch Schwefel frei. Durch folgende Substanzen trat keine Fällung und keine Färbung auf: Ammoniak, kohlen saures Kali, starke Lösung von Fluorkalium, Ueberschuss von Schwefelwasserstoff (sowohl vor als nach der Neutralisation), verdünnte Salzsäure, salpetersaures Silber, salpetersaurer Baryt. Die Säure ist daher frei von all den Verunreinigungen, die sie enthalten kann.

Eine starke wässrige Fluorwasserstoffsäure wurde zweimal aus Fluorchrom erhalten. Dieses wurde durch Auflösen von Chromoxyd, welches aus Chromalaun durch Fällen mit Ammoniak dargestellt war, in Flusssäure gewonnen. Das zur Trockne gebrachte grüne Pulver wurde in eine Platinröhre gebracht, welche mit einer gebogenen Röhre verbunden war, die sich in einer Kältemischung von Schnee und Salz befand und erhitzt. 50 Grains Fluorchrom verloren beim Erhitzen bis zur Rothgluth 22,10 Grains an Gewicht.

Eine sehr schwache Fluorwasserstoffsäure wurde concentrirter durch Trocknen über Schwefelsäure bei 15° C. in einer Bleikammer. Nachdem aber die Säure stärker geworden war, verflüchtigte sie sich mit den Wasserdämpfen.

Reine wässrige Fluorwasserstoffsäure von 40 p.C. Gehalt wurde, auf — 32° C. abgekühlt, nicht fest; auch trat, nachdem die Hälfte Wasser zugefügt war, bei dieser Temperatur kein Erstarren ein.

Bei der 1½fachen Menge Wasser wurde die Flüssigkeit theilweis, bei der zweifachen Menge fast vollkommen fest. Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure schienen beim Festwerden nicht zu entweichen. Durch eine verhältnissmässig geringe Menge Fluorwasserstoffsäure wird also der Gefrierpunkt des Wassers sehr verringert.

Die chemisch-elektrische Reihe der Metalle u. s. w. in einer verdünnten Fluorwasserstoffsäure (ungefähr 10 p.C.) wurde bei 15° C. bestimmt. Es ergab sich folgende Reihe: Al, Zn, Mg, Tl, Cd, Sn, Pb, Si, Fe, Ni, Co, Sb, Bi, Cu, Ag, Au,

Gaskohle und Pt. Das Aluminium entwickelte stark Gas. Bei einer 30 p.C. haltigen Säure wurde folgende Reihe beobachtet: Zn, Mg, Al, Tl, In, Cd, Sn, Pb, Si, Fe, Ni, Co, Sb, Bi, Hg, Ag, Cu, As, Os, Ru, Gaskohle, Pt, Rh (geschmolzen), Au, Ir. Mg blieb auffallend unangegriffen.

Für Säuren ergab sich folgende elektrische Spannungsreihe: starke wässrige Phosphorsäure, wässrige Fluorwasserstoffsäure, concentrirte Schwefelsäure, starke Salzsäure, starke Salpetersäure. Bei der Elektrolyse einer 10 p.C. haltigen Säure wurde nur Wasser zersetzt. Die Platinelektroden blieben unangegriffen und ein starker Geruch nach Ozon trat auf.

Bei Anwendung einer 80 p.C. haltigen Säure wurde gleichzeitig ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt und die Platinanode corrodirt.

XXVII.

Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums.

Von

J. C. Poggendorff.

(A. d. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Febr. 1869.)

In seiner merkwürdigen Arbeit über das Hydrogenium hat Graham unter Anderem gezeigt*), dass das Palladium, wenn es Wasserstoff aufnimmt, sich ausdehnt, und wenn es denselben entlässt, sich zusammenzieht, anscheinend stärker als es sich zuvor ausgedehnt hatte. Ein Palladiumdraht, der anfangs 609,144 Mm. maass, und sich durch Einsaugung von Wasserstoff um 9,77 Mm. verlängert hatte, kam nach Vertreibung des Gases auf 599,544 Mm. zurück, verkürzte sich also gegen seine ursprüngliche Länge um 9,7 Mm.

Beide Erscheinungen lassen sich, wenn man gerade keine numerischen Bestimmungen verlangt, in sehr demonstrativer Weise darthun, wenn man das Palladium auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff beladet, und sich dabei einer sehr dün-

*) Dies. Journ. 106, 426.

nen Platte bedient. Ich benutzte eine Platte, die bei 118,0 Mm. Länge und 28,0 Mm. Breite, nur 0,1 Mm. dick war, und 8,0 Mm. entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure stand.

Wenn man dieses Plattenpaar mit einer kleinen Grove'schen Batterie von zwei Elementen verbindet, in solcher Weise, dass sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muss, so beobachtet man folgendes.

Schon nach wenigen Minuten beginnt die Palladiumplatte sich vom Platin abzubiegen und allmählich ganz bedeutend zu krümmen. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat diese Krümmung ihr Maximum erreicht. Nun tritt eine Biegung im entgegengesetzten Sinne ein, dergemäss die Platte sich erstlich gerade richtet und dann dem Platin zuwärt's krümmt, was in kurzer Zeit so weit geht, dass sie mit demselben in Berührung kommt, wodurch dann natürlich der elektrolytische Process seine Endschaft erreicht.

Offenbar haben diese beiden Krümmungen ihren Grund darin, dass sich die dem Platin zu- und abgewandte Seite der Palladiumplatte successive mit Wasserstoff sättigen und in Folge dessen ausdehnen, in ähnlicher Weise, wie es bei einer Breguet'schen Feder durch Temperaturveränderungen geschieht.

Sowie durch diesen Versuch die Ausdehnung des Palladiums bei Aufnahme von Wasserstoff augenfällig nachgewiesen wird, so lässt sich auch die Zusammenziehung des Metalls bei Entlassung des Gases deutlich darthun, fast noch auffallender als die Ausdehnung.

Dazu ist nur erforderlich, die Palladiumplatte, nachdem sie das Maximum ihrer ersten Krümmung erreicht hat, aus der Flüssigkeit zu nehmen, sie abzusputzen, abzutrocknen und in eine Weingeistflamme zu bringen. Sowie sie hinreichend heiss geworden ist, krümmt sie sich in entgegengesetztem Sinn ausserordentlich rasch und so stark, dass sie förmlich wie aufgerollt erscheint.

Bei diesen Verlängerungen und Verkürzungen der Platte erleiden auch die Querdimensionen derselben eine Aenderung.

Namentlich wenn man den Process der Beladung mit Wasserstoff und der Austreibung desselben durch Hitze mehrmals an einer nämlichen Platte wiederholt hat, kann man deutlich wahrnehmen, dass sie dadurch nicht allein kürzer, sondern auch schmaler und dicker geworden ist. Nach sechsmaliger Wiederholung jenes Processes hatte meine Platte 8,0 Mm. an Länge und 1,5 Mm. an Breite verloren, dagegen reichlich 0,1 Mm. an Dicke gewonnen. Diejenige Dimension der Platte also, welche beim Auswalzen comprimirt wird, dehnt sich aus, und die beiden anderen, nach welchen das Metall gestreckt wird, schrumpfen bei Austreibung des Wasserstoffs zusammen. Dass ein Palladiumdraht bei seiner Verkürzung dicker wird, hat bereits Graham durch die Abnahme des spec. Gew. erwiesen.

Schliesslich mag noch bemerkt sein, dass, wiewohl es Graham und Würtz nicht geglückt ist, auf rein chemischem Wege ein Palladiumhydrür darzustellen, dennoch eine solche Verbindung durch den elektrolytischen Process gebildet zu werden scheint, denn die verdünnte Schwefelsäure, in welcher dieser Process vorgenommen wird, färbt sich braun, ohne sich zu trüben oder etwas abzusetzen. Eine Lösung von ätzendem Kali oder Ammoniak, in welcher letzteren, nach einer älteren Beobachtung von mir (Monatsber. 1848, S. 259) *) das Tellur, als negativer Pol angewandt, eine so schön und tief weinrothe Färbung hervorbringt, bleibt dagegen mit Palladium wasserhell.

*) Pogg. Ann. 75, 349.

XXVIII.

Beiträge zur Kenntniss des Selens.

Von

Dr. Bernh. Rathke.

(Im Auszug aus der unter diesem Titel bei W. Plötz in Halle a./S. erschienenen Habilitationsschrift.)

1) Ueber die allotropen Modificationen des Selens und ihr Verhältniss zu denen des Schwefels *).

Das Selen bildet bekanntlich, wie der Schwefel, mehrere allotrope Modificationen, welche häufig mit denen des letzteren verglichen werden. Dabei pflegt man **) indess, wie mir scheint, indem man nur auf die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff Rücksicht nimmt, diejenigen Modificationen der beiden Elemente, welche, ihr Verhalten zu diesem Lösungsmittel ausgenommen, in allen Punkten die grösste Analogie mit einander zeigen, zu trennen und solche neben einander zu stellen, welche nicht zusammengehören.

Die Modificationen des Selens sind von Schaffgotsch, Hittorf, Mitscherlich und Regnault untersucht worden, deren Arbeiten Folgendes festgestellt haben. Das Selen, wie es in der Kälte aus seleniger Säure durch schweflige Säure oder aus selendithionigsäurem Kali (der Lösung von Selen in schwefligsäurem Kali) durch Säuren gefällt wird, stellt eine lebhaft rothe schwammige Masse dar, deren spec. Gew. = 4,26 gefunden wurde. Wird dasselbe auf 40 bis 50° erwärmt, so sintert es unter sehr bedeutender Verminderung des scheinbaren Volumens zu einem festen harten Klumpen von röthlich grauer Farbe zusammen, welcher gewöhnlich sehr genau die Form des Gefässes in verkleinertem Maassstabe behält. Trotz dieses veränderten Aussehens ist das spec. Gew. dasselbe geblieben. Dieselbe Modification wird erhalten, wenn geschmolzenes Selen durch Eingiessen in Wasser schnell abgekühlt wird; es erscheint dann glasisch, von glänzendem muschligen

*) S = 32, Se = 79,5, O = 16.

**) Z. B. Mitscherlich, Berthelot.

Bruch, schwarz, von röthlichem Pulver. Das spec. Gew. wurde = 4,28 gefunden. Diese Modification ist in Schwefelkohlenstoff löslich; durch Erkalten der heiss gesättigten Lösung oder durch Verdunstung des Lösungsmittels werden monoklinische Krystalle erhalten, die von Mitscherlich gemessen worden sind und deren spec. Gew. er = 4,5 fand. Auch verwandelt sich das rothe schwammige Selen, wenn es unter Schwefelkohlenstoff (oder auch unter Aether) aufbewahrt wird, in ein Krystallpulver von demselben spec. Gew. Dieses krystallisirte oder krystallinische Selen erscheint schwärzlich, in dünnen Blättchen indess oder zu feinem Pulver zerrieben, roth.

Wird das amorphe oder krystallinische rothe Selen auf 80° C. erhitzt, so geht es unter bedeutender Wärmeentwicklung, welche von vorübergehender Erweichung begleitet ist, in eine andere Modification über, welche charakterisirt ist durch ein bedeutend höheres spec. Gew. = 4,80, durch völlige Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und dadurch, dass auch das feinste Pulver vollkommen schwarz ist, ohne jeden Stich ins Rothe, und unter dem Mikroskop sich als ganz undurchsichtig erweist. Dieselbe Modification wird erhalten, wenn geschmolzenes Selen sehr langsam erkaltet; es wird dabei körnig krystallinisch, deutliche Krystalle können aber nicht erhalten werden.

Wird eine Lösung von Selenkalium der Luft ausgesetzt, so scheidet sich, indem das Kalium oxydirt wird, das Selen an der Oberfläche als eine aus kleinen Krystallen bestehende Haut aus. Diese Krystalle sind ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich und haben das spec. Gew. 4,80 bis 4,81, gehören also derselben Modification an. Ihre Form ist unbekannt. Mitscherlich hat sich vergebens bemüht, durch sehr langsame Zersetzung von Selenkalium erkennbare Krystalle zu erhalten. Auch unter dem Mikroskop kann ihre Form nicht sicher beurtheilt werden, weil selbst die dünnsten Blättchen vollkommen undurchsichtig schwarz erscheinen.

Bei einem Vergleiche der Modificationen des Selen mit denen des Schwefels pflegt man nun das in Schwefelkohlen-

stoff lösliche (*rothe*) Selen neben den in rhombischen Krystallen natürlich vorkommenden, in Schwefelkohlenstoff löslichen und daraus krystallisirbaren Schwefel zu stellen, welcher wohl auch als die gewöhnliche Modification bezeichnet wird, weil alle anderen Modificationen mit der Zeit, schneller beim Erhitzen auf circa 100°, in denselben übergehen. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche (*schwarze*) Selen hingegen vergleicht man mit der in diesem Lösungsmittel ebenfalls unlöslichen Modification des Schwefels, welche enthalten ist: in dem zähen Schwefel, der durch schnelle Abkühlung erhitzten Schwefels gewonnen wird; in dem Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser resultirt; in dem durch Säuren aus unterschwefligsauren Salzen abgeschiedenen Schwefel, u. A.

Ausser diesen beiden Modificationen des Schwefels müssen noch zwei angenommen werden: die beim Erstarren geschmolzenen Schwefels in monoklinischen Prismen krystallisirende und die Modification des in Schwefelkohlenstoff löslichen, beim Verdunsten der Lösung aber unlöslich werdenden Schwefels, welche Magnus in dem zähen, Berthelot in dem aus unterschwefligsauren Salzen durch Salzsäure gefällten Schwefel nachgewiesen hat.

Die Angaben Berthelot's kann ich, so auffallend sie erscheinen, durchaus bestätigen. Versetzt man eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich der Schwefel als eine hochgelbe, zähflüssige Masse ab, die indess nicht homogen ist, sondern zum grösseren Theil aus kleinen Körnchen besteht, welche in eine relativ geringe Menge von Flüssigkeit eingebettet sind. Mehrmals habe ich bemerkt, dass sich daraus Gruppen von sternförmig vereinigten nadelförmigen, lebhaft braungelben Krystallen bildeten, welche indess nicht isolirt, sondern nur durch die Wand des Glasgefässes beobachtet werden konnten. In Schwefelkohlenstoff löst sich fast Alles auf; bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung krystallisirt der Schwefel nicht, sondern bleibt als eine compacte harte Masse zurück, welche nun in Schwefelkohlenstoff grösstentheils unlöslich ist; ein Theil, welcher in die gewöhnliche

Modification übergegangen ist, wird durch dieses Lösungsmittel ausgezogen und kann daraus krystallisirt werden.

Die Erklärung für die auffallende Erscheinung, dass der Schwefel aus unterschwefligsauren Salzen durch Chlorwasserstoffsäure in halbflüssigem Zustande abgeschieden wird, glaube ich in dem gleichzeitigen Auftreten einer geringen Menge von Chlorschwefel gefunden zu haben, dessen Geruch an demselben zwar schwach, aber unverkennbar bemerkt wird. Den Chlorschwefel in positiverer Weise direct nachzuweisen, ist nicht wohl möglich, da der Niederschlag, welcher in einer Chlorwasserstoff und schweflige Säure enthaltenden Lösung entstanden ist, seiner Beschaffenheit wegen von diesen, an deren Auftreten der Chlorschwefel erkannt werden müsste, nicht vorgängig befreit werden kann. Eine indirecte Bestätigung hingegen giebt der Umstand, dass verdünnte *Schwefelsäure* den Schwefel aus unterschwefligsauren Salzen in fester Form abscheidet. Er erscheint so als eine eigelbe cohärente spröde Masse. Wird dieselbe gepulvert und mit Schwefelkohlenstoff übergossen, so löst letzterer nur einen kleinen Theil davon, und zwar im krystallisirbaren Zustande; der Rest ballt zu einer halbflüssigen, schmierigen, fadenziehenden Masse zusammen, welche unter Schwefelkohlenstoff in einigen Stunden, an der Luft dagegen in wenigen Augenblicken hart und spröde wird. Offenbar ist es hier der Schwefelkohlenstoff, welcher, wie im vorigen Falle der Chlorschwefel, mit einer eigenthümlichen Modification des Schwefels, indem er von derselben, so zu sagen, aufgesogen wird, eine teigige Masse bildet; mit seiner Verdunstung wird dieselbe wieder hart. Eine in Schwefelkohlenstoff lösliche, dann unlöslich werdende Modification wird bei der Anwendung von Schwefelsäure aus dem unterschwefligsauren Natron nicht gebildet.

Vergleicht man nun die Entstehungsarten der verschiedenen Modificationen des Schwefels und Selens, so ergibt sich Folgendes.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche und der darin zunächst lösliche, beim Verdunsten der Lösung aber unlöslich werdende Schwefel, welche meistens gleichzeitig auftreten

und hier zusammengefasst werden mögen, entstehen hauptsächlich: 1) bei der Zersetzung von unterschwefligsauren Salzen durch Säuren; 2) bei der Zersetzung von Chlorschwefel durch Wasser; 3) bei schneller Abkühlung von stark über seinen Schmelzpunkt erhitztem Schwefel, etwa durch Eingiessen in Wasser. Die gleichzeitige Bildung von mehr oder weniger gewöhnlichem Schwefel bei diesen Processen erklärt sich durch die bekannte grosse Neigung jener unbeständigeren Modificationen, in die beständigste überzugehen.

Bei den analogen Vorgängen wird das Selen stets in der amorphen rothen Modification erhalten, und zwar, da dieselbe beständiger ist, als die entsprechenden Modificationen des Schwefels, nur in dieser. Sie entsteht u. A.: 1) bei der Zersetzung von selendithionigsauren Salzen durch Säuren; 2) bei der Zersetzung von Chlorselen durch Wasser; 3) bei schneller Abkühlung von geschmolzenem Selen.

Bei langsamer Zersetzung von Schwefelammonium an der Luft wird der gewöhnliche Schwefel in zuweilen wohl ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten. Die gleiche Zersetzung von Selenkalium liefert schwarzes Selen in deutlichen, wenn auch nicht weiter bestimmbaren Kryställchen.

Beim Erhitzen auf 100° C. gehen sämtliche Modificationen des Schwefels: der monoklinische, der in Schwefelkohlenstoff unlösliche, wie auch der solchen enthaltende zähe Schwefel unter Wärmeentwicklung in die gewöhnliche Modification über. Ebenso verwandelt sich das rothe Selen, das amorphe sowohl, wie das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte, schon gegen 80° in das schwarze. Dabei wird soviel Wärme frei, dass nach Versuchen von Regnault dieselbe hinreichen würde, die Temperatur des angewandten Selens um 200° zu erhöhen, wenn die Wärmeabgabe an die Umgebung ausgeschlossen werden könnte.

Erhitzt man Schwefel über seinen Schmelzpunkt, so steigt bekanntlich ein eintauchendes Thermometer stetig bis auf 250 — 260° und bleibt hier einige Zeit stationär oder schwankt selbst auf und ab, um dann wieder schneller zu steigen. Es wird bei dieser Temperatur Wärme zu einer molekularen Umänderung verbraucht, welche auch durch eine Aenderung

der Farbe und Consistenz (Dickflüssigwerden des Schwefels) angezeigt wird. Durch plötzliche Abkühlung kann nun der Schwefel in dieser Modification festgehalten werden (zäher Schwefel), und erfährt erst, wenn er wieder auf circa 100° erhitzt wird, eine Rückverwandlung in die gewöhnliche Modification, wobei er die aufgenommene Wärme wieder ausgiebt. Lässt man dagegen den über 260° erhitzten Schwefel langsam erkalten, so geht die zähe Modification bei etwa derselben Temperatur, bei welcher sie entstand, in die gewöhnliche zurück, indem in Folge der Wärmeabgabe das Thermometer wieder einige Zeit stationär bleibt.

Ganz dasselbe findet bei dem Selen statt; nur muss hier, um den Vorgang verfolgen zu können, die Abkühlung verlangsamt werden. Als Regnault eine grössere Masse geschmolzenen Selen in einem Luftbad von 100° C. erkalten liess, sank das eingesenkte Thermometer in den ersten 55 Minuten von 241° auf 117° , in den nächsten 30 Minuten auf 113° , stieg in den folgenden 25 Minuten wieder bis über 121° sank dann in weiteren 55 Minuten bis 105° .

Das Selen, welches durch schnelle Abkühlung als glasiertes erhalten worden wäre und dann durch Erhitzen auf 80 bis 100° unter Wärmeentwicklung in schwarzes hätte übergeführt werden können, verwandelte sich offenbar bei circa 120° , ebenfalls unter Wärmeabgabe, in solches. Wenn Regnault bemerkt: falls es eine Molekularbewegung gewesen sei, welche die beträchtliche Wärmemenge entwickelte, so sei es doch nicht diejenige Bewegung, welche das gläserne Selen in metallisches (schwarzes) umwandelt, denn die mit 105° aus dem Ofen genommene Selenmasse habe noch, nach völliger Erkaltung, ein gläsernes Ansehen auf dem Bruch gehabt — so ist dagegen zunächst einzuwenden, dass das blosse Ansehen nicht als beweisend betrachtet werden kann, dass vielmehr nur das spec. Gew. oder das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff Sicherheit gewährt haben würde. Dann aber ist es sehr wohl denkbar, dass die Abkühlung in einem gewissen Stadium immer noch zu schnell erfolgte und so nur ein Theil des Selen in die schwarze Modification überging, dabei die beobachteten Temperaturschwankungen verur-

sachend, während ein anderer Theil, hinreichend gross, um der ganzen Masse glasiges Ansehen zu verleihen, in der rothen Modification verharrte, welche erfahrungsmässig, wenn einmal als compacte Masse vorhanden, bei Temperaturen um 100° nur sehr langsam umgewandelt wird. Es geht sogar aus Regnault's Temperaturbeobachtungen selbst unzweifelhaft hervor, dass nicht die ganze Wärmemenge, welche (in dem fingirten Fall, dass keine Ausgabe stattfindet) eine Erwärmung um 200° bewirkt, wiedergewonnen wurde, dass also in der That ein Theil des glasigen Selens sich erhielt. Da es feststeht, dass geschmolzenes Selen bei sehr langsamer Abkühlung in der schwarzen Modification erhalten wird, so ist diese Erklärung die einzig mögliche.

Nach diesen Thatsachen verhält sich, ausser gegen Schwefelkohlenstoff, das schwarze Selen durchaus wie der rhombische Schwefel, das amorphe rothe Selen wie der in Schwefelkohlenstoff unlösliche oder unlöslich werdende Schwefel. Auch das spec. Gew. stimmt hiermit überein, insofern das der beiden ersteren höher ist, als das der letzteren. Es wurde gefunden:

	rhombischer S.	monokl. S.	zäher S.
Marchand u. Scheerer (nat.)	2,066	1,962	1,957
Deville	2,07	1,96	1,91

	schwarzes Se.	rothes Se.	
		aus CS_2 kryst.	amorph.
Mitscherlich (aus Ka_2Se)	4,760—4,788	4,46—4,51	} schwammig 4,259 } gesintert 4,265 } glasig 4,282
Schaffgotsch (geschmolzen)	4,796		
Hittorf (aus Ka_2Se)	4,808		

Das krystallisirte rothe Selen, welches seinem spec. Gew. nach zwischen dem schwarzen und dem amorphen rothen steht, von letzterem noch bedeutend differirend, muss demzufolge wohl als eine besondere Modification betrachtet werden und man darf es neben den ebenfalls in der Mitte stehenden monoklinischen Schwefel stellen, um so mehr, als seine Krystallform auch die monoklinische ist, wengleich zwischen den Axenverhältnissen keine einfache Beziehung stattfindet. Da, nach Versuchen von Debray, aus Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen, welche über dem Siedepunkte desselben liegen, monoklinischer Schwefel krystallisiren kann, so fällt

hier auch die Verschiedenheit des Verhaltens gegen dieses Lösungsmittel im Wesentlichen fort.

Auf Grund obiger Betrachtungen vermuthete ich, dass es Lösungsmittel auch für die schwarze Modification des Selens geben müsse, dass man es aus solchen würde krystallisiren können und sich vielleicht Isomorphie mit dem rhombischen Schwefel nachweisen liesse. Zunächst machte ich Versuche mit Chlorschwefel, welcher bekanntlich reichliche Quantitäten von Schwefel aufzulösen vermag, der bei dem Abkühlen der warm gesättigten Lösung in rhombischen Krystallen anschießt. Selen wird von Chlorschwefel allerdings in ausserordentlich grosser Menge aufgenommen, indem es ihm eine dunkelbraune Farbe ertheilt, beim Erkalten krystallisirt aber nicht Selen, sondern Schwefel aus, und bei der Destillation geht die Flüssigkeit mit unveränderter brauner Farbe über. Es findet eben keine einfache Lösung des Selens statt, sondern dasselbe entzieht dem Schwefel das Chlor und geht in Se_2Cl_2 über. Wendet man das Selen überschüssig an, so bleibt bei der Destillation Schwefelselen zurück, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus in rothen Prismen krystallisirt.

In Chlorselen, Se_2Cl_2 , ist Selen, welcher Modification es auch angehören möge, in sehr grosser Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten nur sehr langsam wieder ab. Mit Selen digerirtes Chlorselen war nach dem Erkalten fast so schwerflüssig wie Glycerin; nach einem Tage hatte sich eine reichliche Menge Selen ausgeschieden; von diesem abgegossen und durch Einschmelzen in ein Glasrohr vor jeder Zersetzung durch Feuchtigkeit geschützt, setzte es in einigen Tagen noch so viel Selen ab, dass dieses fast das gleiche Volumen einnahm als die zurückgebliebene, nun wieder ganz leicht beweglich gewordene Flüssigkeit.

Das so aus Chlorselen, und zwar *in der Kälte*, auskrystallisirte Selen gehörte in der That der schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification an. Es bildete aber keine Krystalle, sondern eine traubige Masse, welche unter dem Mikroskop aus kleinen Kügelchen bestehend erschien.

Wie aus Schwefelkohlenstoff rhombischer Schwefel krystallisirt, so ist es nicht undenkbar, dass die entsprechende,

die schwarze Modification des Selens, obgleich in jenem unlöslich, doch in Selenkohlenstoff, wenn dessen Darstellung gelingt, löslich und daraus krystallisirbar sei. Zum Theil deswegen habe ich mich bemüht, diesen Körper zu gewinnen. Die hierzu angestellten Versuche, über welche in einer späteren Abhandlung berichtet wird, blieben zwar nicht ganz ohne Resultat, es gelang aber nur, sehr geringe Mengen Selenkohlenstoff, gemengt mit grossen Mengen von Chlorkohlenstoff, CCl_4 , zu erhalten. Diese Flüssigkeit aber verhielt sich wie reiner Chlorkohlenstoff, d. h. sie löste rothes Selen in geringer Quantität, schwarzes gar nicht. (Schwefel wird von Chlorkohlenstoff ziemlich reichlich gelöst.)

Ein gutes Lösungsmittel für Schwefel ist auch Schwefeläthyl, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt er in rhombischen Pyramiden. Rothses Selen wird davon in geringer Menge, schwarzes nicht gelöst. Selenäthyl $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hingegen löst beide Modificationen anscheinend in gleicher, wenn auch geringer Menge; werden nämlich zwei damit gefüllte Röhren, in deren eine rothes, in die andere schwarzes Selen gegeben ist, in einem Luftbade neben einander auf eine Temperatur erhitzt, bei der die rothe Modification noch keine Veränderung erleidet ($60\text{—}70^\circ$), so färbt sich das Selenäthyl, welches in reinem Zustande vollkommen farblos ist, in beiden gleich intensiv goldgelb. Einen Versuch, das Selen aus dieser Lösung zu krystallisiren und festzustellen, welche Modification dabei erhalten wird, habe ich der Kostbarkeit des Selenäthyls wegen bei seinem geringen Lösungsvermögen nicht anstellen können.

Von den untersuchten Flüssigkeiten verhielten sich also diejenigen, welche kein Selen enthalten (Chlorkohlenstoff, Schwefeläthyl) gegen das Selen ebenso wie der Schwefelkohlenstoff, d. h. sie lösten die rothe Modification, nicht die schwarze. Dagegen krystallisirte aus dem Chlorselen schwarzes Selen, wie aus dem Chlorschwefel die gewöhnliche (rhombische) Modification des Schwefels, und vom Selenäthyl wurde wenigstens das nachgewiesen, dass es schwarzes Selen aufzulösen vermag, wie das Schwefeläthyl den rhombischen Schwefel.

Hierdurch scheint mir der einzige, aus dem anomalen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff hergeleitete Einwurf aufgewogen zu sein, welcher gegen die oben behauptete Zusammengehörigkeit des schwarzen Selen mit dem rhombischen Schwefel und des amorphen rothen Selen mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel erhoben werden kann. Fassen wir schliesslich noch einmal zusammen, was für dieselbe spricht, so ist es Folgendes. Die neben einander gestellten Modificationen bilden sich bei gleichen oder analogen Vorgängen; sie werden durch Erhitzung und schnelle oder langsame Abkühlung in gleicher Weise in die anderen Modificationen übergeführt und zeigen dabei gleiche thermische Erscheinungen; endlich, die specifischen Gewichte der beiden Selen-Modificationen differiren in gleicher Richtung wie die der mit ihnen verglichenen Schwefel-Modificationen. Was freilich die tiefere Bedeutung, die eigentliche Ursache dieser Analogien und Gegensätze ist, ob vielleicht Gleichheit, bezw. Verschiedenheit der das chemische Molekül bildenden Atomanzahl (wie letztere für die beiden allotropen Zustände des Sauerstoffs nachgewiesen ist) — darüber lassen sich heute höchstens unbewiesene Vermuthungen aussprechen.

2) Schwefelselen.

Es erschien von nicht geringem Interesse, die Verbindungen, welche das Selen mit dem ihm so nahe stehenden Schwefel zu erzeugen vermag, nach Zusammensetzung und Krystallform zu untersuchen, um so mehr, als meines Wissens noch die Krystallform keiner Verbindung zweier wenn auch nur in weiterem Sinne isomorpher (d. h. isomorphe Verbindungen liefernder) Elemente bekannt ist, während man mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten durfte, dass zwischen ihr und der Krystallform der beiden Componenten irgend welche einfache Beziehungen sich herausstellen würden. Fände sich nun z. B., dass die Verbindung SeS_2 isomorph wäre mit einer Modification des Schwefels, so würde dadurch die Vermuthung nahe gelegt, dass das Molekül der letzteren aus drei Atomen Schwefel bestehe. Freilich wurde nichts derartiges

gefunden; dagegen führte die Untersuchung zu einem andern, sehr unerwarteten Resultat.

Es wurden zu einer vorläufigen Probe wenige Gramme der beiden Elemente im Verhältniss von 1 At. Selen zu 2 At. Schwefel in einem Kölbchen zusammengeschmolzen und die schwarze Schmelze wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, worin sich zwar die letzten Antheile ziemlich träge, doch aber ohne erheblichen Rückstand lösten. Die gesammte Lösung, welche mehrere Pfunde betrug, wurde der Destillation unterworfen und diese von Zeit zu Zeit unterbrochen, um zu sehen, ob bei der Abkühlung etwas auskrystallisirte. Es musste weit über die Hälfte des Schwefelkohlenstoffs abdestillirt werden, ehe die ersten Krystalle auftraten. Dieselben waren sehr klein, von dunkelrother Farbe. Die Flüssigkeit, welche die Farbe etwa einer Auflösung von saurem chromsauren Kali besass, wurde abgegossen, von neuem eingedampft, von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen wieder abgegossen und dieses noch einige Male wiederholt. Dabei zeigte sich, dass jede folgende Fraction aus helleren Krystallen bestand, als die vorhergehende, und dass die Löslichkeit erheblich zunahm. An den einzelnen Krystallen einer und derselben Fraction konnte kein Unterschied der Farbe wahrgenommen werden. Die Grösse wuchs zunächst mit der Löslichkeit, die letzte Krystallisation aber, welche beim Erkalten der geringen restirenden Menge nun sehr reich gewordener Lösung erhalten wurde, war undeutlich und krümelig, und ebenso der bei freiwilligem Verdunsten der letzten Mutterlauge bleibende Rückstand, in welchem indess einige deutliche Kryställchen von Schwefel erkannt werden konnten.

Da auf diese Weise kein einheitliches Product zu erhalten war, so suchte ich das durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällte Schwefelselen in Schwefelkohlenstoff zu lösen und daraus zu krystallisiren. H. Rose nimmt zwar an, dieser Niederschlag sei ein blosses mechanisches Gemenge von 1 At. Selen mit 2 At. Schwefel; diese Behauptung stützt sich indess nur auf den Umstand, dass derselbe von Ammoniak nicht gelöst wird, während Schwefeltellur darin löslich ist. Aus

dem Folgenden geht hervor, dass er die beiden Elemente in der That in Verbindung enthält.

Um jede Veranlassung zu einer Vereinigung von Schwefel und Selen durch Hitze, wenn sie in dem Niederschlag noch getrennt enthalten wären, zu vermeiden, wurde derselbe in der Kälte erzeugt und nur über Schwefelsäure getrocknet. Er löste sich ebenfalls mit rothgelber Farbe in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung wurde soweit concentrirt, dass beim Erkalten einige Kryställchen sich ausschieden, von diesen abgegossen und in einem Kölbchen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es wurden so zwar nur kleine, aber wohl ausgebildete und messbare Krystalle (1), rhombische Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis erhalten, welche in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren. Die abgegossene Mutterlauge gab bei der Verdunstung nur ein undeutlich krystallisirtes, krümeliges Product.

Die (weiter unten mitgetheilte) Analyse der Krystalle ergab 63,86 p.C. Selen und 35,50 p.C. Schwefel, während die Zusammensetzung SeS_2 55,42 p.C. Selen und 44,58 p.C. Schwefel erfordert. Es war also auffallender Weise auch in dieser Lösung, wie in der des durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile dargestellten Schwefelselens ein Gemisch enthalten gewesen von einem Schwefelselen, welches mehr Selen enthält, als der Formel SeS_2 entspricht, entweder mit solchem, welches weniger enthält, oder mit freiem Schwefel. Eine Analyse des gesammten durch Verdunstung der Mutterlauge erhaltenen Rückstands, welcher den Ueberschuss des Schwefels nothwendig in irgend einer Form enthalten musste, konnte natürlich keine Entscheidung darüber geben, welche dieser beiden Annahmen die richtige ist. Wohl charakterisirte Producte, welche Garantien der Reinheit geboten hätten, konnten aber aus demselben nicht weiter ausgesondert werden. Zu völliger Aufklärung der Frage müsste der Versuch in weit grösserem Maassstabe, unter Anwendung von vielen Pfunden Schwefelkohlenstoff wiederholt werden. Derselbe wird indess durch die Untersuchung eines in anderer Weise dargestellten Schwefelselens in befriedigender Weise ergänzt.

Wie nämlich selenige Säure durch Schwefelwasserstoff

gefällt wird, so auch schweflige Säure durch Selenwasserstoff.



Mit viel Wasserstoff gemischter Selenwasserstoff wurde erst durch Wasser, dann durch eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure geleitet. Das Wasser der Waschflasche wurde in Folge der Oxydation des Gases durch eine geringe Menge in demselben absorbirter Luft nur schwach getrübt; in der schwefligen Säure entstand ein reichlicher gelbrother Niederschlag. Derselbe wurde, um etwa beigemischtes freies Selen in Schwefelkohlenstoff unlöslich zu machen, lange Zeit mit Wasser gekocht und bei 100° getrocknet. Dann wurde er, zu feinem Pulver zerrieben, so oft mit neuen Mengen von Schwefelkohlenstoff digerirt, bis letzterer, mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler damit gekocht, nur noch schwach gelb gefärbt wurde. Es hinterblieb eine bedeutende Menge eines schwarzen Rückstands von unlöslichem Selen, von dessen völliger Erschöpfung mit Schwefelkohlenstoff indess Abstand genommen werden musste, da die Einwirkung zuletzt ausserordentlich träge erfolgte. Ein Vergleich der Quantität dieses Rückstands mit der sehr geringen Menge von Selen, welche in der Waschflasche sich ausgeschieden hatte, liess keinen Zweifel darüber, dass derselbe ein Product der Reaction war und nicht etwa einem Luftgehalt der schwefligen Säure seinen Ursprung verdankte, durch welche ohnehin vor dem Selenwasserstoff lange Zeit reiner Wasserstoff geleitet worden war.

Die erhaltenen, jedesmal stark eingedampften Lösungen wurden vereinigt und in der oben angegebenen Weise durch abwechselndes Concentriren und Abkühlen auf 10° C. zu fractionirter Krystallisation gebracht. Dabei wurden, um die Löslichkeit festzustellen, die nach der ersten Krystallisation erhaltenen Destillate gewogen. Es wurden so erhalten:

Krystalle (2).

- | | |
|---|-----------|
| a) | 1,18 Grm. |
| b) Aus 226 Grm. Schwefelkohlenstoff v. 10° C. | 0,86 Grm. |
| c) Aus 89 Grm. Schwefelkohlenstoff v. 10° C. | 1,57 Grm. |

Hiernach war von b) 1 Gewichtstheil in 263 Th. Schwe-

felkohlenstoff gelöst gewesen, von c) 1 Th. in 57 Th. Schwefelkohlenstoff. a) war noch erheblich schwerer löslich als c) b), aber augenscheinlich leichter als Selen (das bei 0° über 6000 Th. Schwefelkohlenstoff, bei dessen Siedepunkt 1000 Th. zur Lösung erfordert). Dieser verschiedenen Löslichkeit entsprechend war auch das Aussehen der verschiedenen Krystallisationen verschieden. a) bestand aus sehr kleinen, runden, dunkel rubinrothen Krystallen, deren geringe Grösse nicht gestattete, ihre Form festzustellen; b) aus lebhaft rothen Prismen, deren Winkel gemessen werden konnten; c) aus orangerothen tafelförmig ausgebildeten dünnen Prismen.

Zur Analyse wurden die Krystalle aufs feinste zerrieben, das Pulver zu völliger Verflüchtigung von eingeschlossenem Schwefelkohlenstoff einige Tage an der Luft liegen gelassen, dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wurde mit einer concentrirten Lösung von reinem Cyankalium einige Stunden digerirt, wobei sie sich vollständig löste, und zwar als Ganzes, nicht in der Weise, dass zuerst hauptsächlich Selen unter Zurücklassung von Schwefel in Lösung ging. Nachdem die Flüssigkeit verdünnt worden war, wurde das Selen durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Schwefel durch Einleiten von Chlor in der Hitze in Schwefelsäure verwandelt und diese mit Chlorbaryum gefällt. Die Fällung des Selen wurde bei der ersten Analyse nach dem Vorschlage von Rose durch Wärme beschleunigt und zuletzt gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkt werden konnte, während die Dämpfe in vorgeschlagene Natronlauge traten, um etwa mit verflüchtigten Schwefelcyanwasserstoff aufzufangen. Als der Kolben geöffnet wurde, war starker Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Ich überzeugte mich durch einen besonderen Versuch, dass reines Schwefelcyankalium, mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, Schwefelwasserstoff entwickelt. Offenbar wird durch verdünnte Säure in der Hitze ebenso wie durch concentrirte, Kohlenoxysulfid entwickelt, welches aber mit dem kochenden Wasser sich sogleich zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umsetzt. Der durch diesen Umstand bedingte Verlust bei der Analyse ist indess

ausserordentlich gering. Statt 100 p.C. wurden 99,92 p.C. erhalten. Bei den späteren Analysen wurde das Selen in der Kälte gefällt und, um seiner vollständigen Abscheidung sicher zu sein, erst nach acht Tagen abfiltrirt. Die so erhaltenen Resultate waren aber sogar weniger befriedigend, als das vorige. Ein kleiner Verlust an Schwefel mochte hier vielleicht dadurch verschuldet sein, dass zur Absättigung der Säure kohlen-saures Natron angewandt und erst zuletzt Natronlauge zugefügt wurde, wobei Spuren von Schwefelcyanwasserstoff durch die entweichende Kohlensäure fortgeführt sein mochten.

Daneben wurden zur Controle einige Selenbestimmungen in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, durch Oxydation und Fällung des Selens durch schweflige Säure.

Dabei wurde ich auf eine Fehlerquelle aufmerksam, welche bei Selenbestimmungen leicht zu den grössten Irrthümern führen kann. Bekanntlich kann selenige Säure, welche durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure erhalten worden ist, von letzterer durch blosses Eintrocknen im Wasserbade nicht vollständig befreit werden, es gelingt dieses vielmehr erst, wenn man wieder mit Wasser aufnimmt und nochmals zur Trockne bringt. Im vorliegenden Falle, wo die neben der selenigen Säure entstandene Schwefelsäure es unmöglich machte, die Flüssigkeit zur Trockne zu dampfen, mochte die völlige Entfernung der Salpetersäure noch schwieriger sein. Es wurde daher, um dieselbe zu zerstören, wiederholt mit einigen Tropfen Salzsäure eingedampft, was nach den Angaben von Rose statthaft erscheint, und erst dann durch schweflige Säure das Selen gefällt. Die so gefundenen Selenmengen stimmten unter sich nicht überein und blieben um viele Procente unter den durch die Analyse mittelst Cyankalium gefundenen zurück. (Leider wurde durch diesen Irrthum ein Theil des Materials verloren, so dass z. B. von dem Schwefelselen (1) nur *eine* gültige Analyse gemacht werden konnte.) Ich habe mich durch einen directen Versuch überzeugt, dass selenige Säure, mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne gedampft, sich zu einem grossen Theil verflüchtigt.

0,2314 Grm. Se wurden im Kölbchen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, nach Verjagung der Untersalpetersäure Wasser zugesetzt, im Wasserbade in einem Schälchen zur Trockne gebracht, dann, um Verluste durch Chlorentwicklung und dadurch bedingtes Spritzen zu vermeiden, noch einmal mit Wasser aufgenommen und wieder abgedampft und darauf 4 Mal mit verdünnter Salzsäure zur Trockne gebracht, endlich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch schweflige Säure das Selen gefällt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden so nur 0,1038 Grm. = 44,85 p.C. des angewandten Selens wiedererhalten.

Um sicher zu sein, dass der Verlust nicht durch irgend welche andere Ursachen veranlasst sei, wurden zum Vergleich daneben 0,2608 Grm. Se ganz in derselben Weise behandelt, indem man nur statt der Salzsäure gleiche Mengen von Wasser anwandte. Es wurden 0,2572 Grm. = 98,60 p.C. des angewandten Selens wiedererhalten. Bei so anhaltender Erhitzung im Wasserbade (dieselbe wurde im Ganzen 6 Stunden lang fortgesetzt) scheinen also geringe Mengen von seleniger Säure auch bei Vermeidung von Salzsäure sich zu verflüchtigen.

Die hier nachgewiesene Bildung von Chlorselen aus der selenigen Säure hat übrigens nichts Auffallendes, wenn man die grosse Verwandtschaft des Selens zum Chlor und die von Schneider mitgetheilte Thatsache berücksichtigt, dass die Jodverbindung des Selens sogar aus der wässerigen Lösung von seleniger Säure, bei hinreichender Concentration, durch Jodwasserstoffsäure ausgefällt wird.

Es ist hiernach ganz unstatthaft, Selen durch Königswasser zu oxydiren, wenigstens bei Abwesenheit von starken Basen. Selenigsaure Salze scheinen nämlich der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zu unterliegen, wie sich aus der sehr annähernden Richtigkeit einiger von mir ausgeführten Bestimmungen von Selen in organischen Substanzen ergibt. So wurden in reinem (farblosem, bei 107—108° siedendem) Selenäthyl, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, durch Oxydation mit Salpetersäure und chromsaurem Kali, sechsmaliges Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Trockne und Fällen des Selens

durch schweflige Säure 57,15 p.C. statt 57,82 p.C. Selen gefunden. Auch als ich bei der Oxydation organischer Substanzen statt des chromsauren Kalis Chromsäure anwandte und zu deren Zersetzung 2—3 Mal mit Salzsäure abdampfte, wurde bis auf Differenzen von circa 1 p.C., welche sich leicht anders erklären lassen, die theoretische Menge Selen gefunden. Es scheint also die selenige Säure auch, wenn sie an Chromoxyd gebunden ist, durch Salzsäure nicht frei gemacht und verflüchtigt zu werden. Demnach ist es wahrscheinlich auch statthaft, das Selen durch Salzsäure und chlor-saures Kali zu oxydiren. Versuche hierüber habe ich nicht angestellt.

Bei der Analyse der verschiedenen Proben von Schwefel-selen wurden folgende Resultate erhalten:

(1) 0,3151 Grm., mittelst Cyankalium analysirt, gaben 0,2012 Se und 0,8145 BaSO₄.

(2a) 0,3402 Grm. gaben 0,2796 Se und 0,4608 BaSO₄. 0,1971 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade abgedampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht und aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung durch schweflige Säure gefällt gaben 0,1595 Se.

(2b) 0,3324 Grm. gaben 0,2418 Se und 0,6276 BaSO₄.

(2c) 0,3579 Grm. gaben 0,2312 Se und 0,9004 BaSO₄. 0,5696 Grm. gaben 0,3725 Se (heiss gefällt) und 1,4325 BaSO₄, 0,1451 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, gaben 0,0928 Se.

	Se ₂ S	SeS ₂	(1)	(2a)		(2b)	(2c)	
Se	83,25	55,40	63,86	82,17	80,93	72,74	64,60	65,39
S	16,75	44,60	35,50	18,60		25,93	34,53	34,54
	100,00	100,00	99,36	100,77		98,67	99,13	99,93

Die Krystalle standen also in ihrer Zusammensetzung alle zwischen Se₂S und SeS₂; die Probe (2a) besass sehr nahe die Zusammensetzung des ersteren. Ich stehe nicht an, die Krystalle sämmtlich für isomorphe Mischungen dieser beiden Substanzen zu halten; um so weniger, als die Messungen von (1) und (2b), welche in ihrem Selengehalt um circa 9 p.C. differiren, keine nachweisbare Differenz der Prismenwinkel

ergaben. Schwefelselen von geringerem Selengehalt, als ihn die fast gleich zusammengesetzten Substanzen (1) und (2c) zeigen, scheint nicht mehr gut krystallisiren zu können, da aus den Mutterlaugen von beiden keine deutlichen Krystalle mehr erhalten wurden.

Der Niederschlag also, welcher durch Selenwasserstoff aus schwefliger Säure gefällt wird, und die Gesamtzusammensetzung $2\text{Se} + \text{S}$ hat, ist nicht reines Se_2S , obgleich dieses in ihm vorwaltet; er ist vielmehr ein Gemisch von Selen (welches bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zurückblieb, da es vorher durch Erhitzen unlöslich gemacht war), Se_2S und SeS_2 . Der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällt wird, von der Gesamtzusammensetzung $\text{Se} + 2\text{S}$, besteht zwar überwiegend aus SeS_2 , enthält aber auch Se_2S , und man darf aus der Analogie schliessen, dass er daneben nicht ein schwefelreicheres Schwefelselen, sondern freien Schwefel *) enthält, obgleich dieser, weil er ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich ist, nicht, wie das freie Selen, leicht nachgewiesen werden konnte.

Krystalle, in welchen neben Schwefelselen freier Schwefel oder freies Selen angenommen werden müssten, waren nicht erhalten worden (Selen enthaltende konnten auch nicht erhalten werden), wie denn auch die für diese Elemente bekannten Krystallformen verschieden sind von der, welche an dem Schwefelselen bestimmt wurde. Ich halte indess die Unmöglichkeit eines solchen Zusammenkrystallisirens durch obige Versuche noch nicht für erwiesen und denke dieselben mit besonderer Berücksichtigung dieser Frage in etwas grösserem Maassstabe zu wiederholen.

Die Krystalle (1) zeigten die Flächen :

$$o \quad a : b : c$$

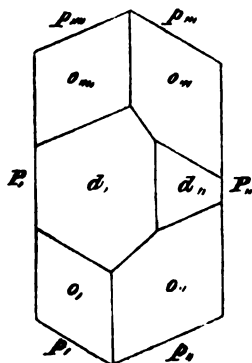
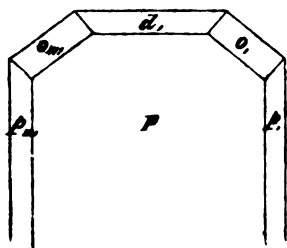
$$d \quad 2a : \infty b : c$$

$$p \quad 2a : b : \infty c$$

$$P \quad a : \infty b : \infty c.$$

Die Flächen p und besonders P walten vor.

*) Hieraus würde sich für die analytische Bestimmung des Selen als Schwefelselen die Regel ergeben, letzteres nicht länger, als nöthig, bei 100° zu trocknen, um nicht wägbare Quantitäten von Schwefel zu verflüchtigen.



Da die Krystalle sehr klein, die Flächen wenig glänzend, etwas gekrümmt und mit kleinen Lamellen belegt waren, so war bei den Messungen wenigstens der untergeordneten Flächen o und d keine grössere Genauigkeit, als von etwa $\frac{1}{2}$ Grad zu erreichen. Der Berechnung wurden zu Grunde gelegt die Neigungen p, p'', o, o'', d, d'' , bestimmt aus dem Mittel der Messungen dieser Neigungen selbst und derer von p, o und d zu P .

p, p''	$124^{\circ} 8' ^*)$
o, o''	$119^{\circ} 48' ^*)$
o, o'''	$123^{\circ} 54'$
d, d''	$141^{\circ} 10' ^*)$
P, p	$117^{\circ} 56' ^*)$
P, o	$120^{\circ} 6' ^*)$
P, d	$109^{\circ} 25' ^*)$
p, o	$129^{\circ} 45'$ (beob. $129^{\circ} 48'$)
o, d	$148^{\circ} 17'$ (beob. $147^{\circ} 53'$)

Aus den Neigungen der Oktaëderflächen o, o'' und o, o''' berechnen sich die Axenverhältnisse:

$$b = 1,06650 a$$

$$c = 0,69059 a$$

Mit Zugrundelegung der letzteren ergeben sich aus den Formeln der Flächen p und d die Neigungswinkel $p, p'' = 123^{\circ} 52'$ (statt $124^{\circ} 8'$) und $d, d'' = 141^{\circ} 54'$ (statt $141^{\circ} 10'$).

*) Beobachtet.

An den Krystallen (2b) konnten nur die Prismenwinkel gemessen werden. Es wurde gefunden im Mittel $p, p'' = 123^{\circ} 59'$, also ein nur innerhalb der Beobachtungsfehler von dem bei (1) gemessenen $124^{\circ} 8'$ abweichender Werth.

(Fortsetzung folgt.)

XXIX.

Notizen.

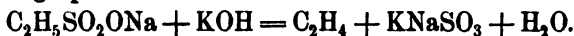
1) Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

Von

Berthelot.

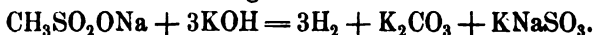
(Compt. rend. t. 69, p. 563.)

1) Aethylschwefelsaures Natron (nach Strecker aus Jodäthyl und schwefligsaurem Natron bereitet) wird durch schmelzendes Kali ganz glatt in Aethylen und schwefligsaures Salz gespalten:

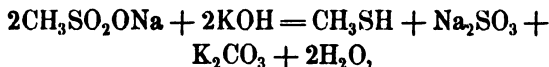


Wendet man nicht genug Kali an, so entstehen dabei auch Aethylschwefelverbindungen.

2) Methylschwefelsaures Natron hätte bei analogem Verlauf der Reaction Methylen liefern müssen. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali entsteht jedoch nur Wasserstoff, kohlen-saures und schwefligsaures Salz:



Vermindert man die Menge des Kalis, so entsteht ein leicht flüchtiger Körper mit den Eigenschaften des Methylmercaptans:



aber niemals auch nur eine Spur von Methylen. Vf. hat viele Versuche zur Darstellung dieses Körpers angestellt, denselben jedoch weder bei trockenen Destillationen, noch bei pyrogenen Reactionen, noch bei Zersetzung des Chlormethyls, noch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol

erhalten können. Auch bei der Elektrolyse malonsaurer Salze, welche das Methylen bei gewöhnlicher Temperatur liefern konnten, entsteht es nicht, so dass der Vf. an der Möglichkeit seiner Existenz zweifeln zu müssen glaubt.

3) Aethylendisulfonsaures Natron (nach Strecker aus Aethylenbromid und schwefligsaurem Natron bereitet), liefert Acetylen :

$C_2H_4(SO_2ONa)_2 + 2KOH = C_2H_2 + 2H_2O + 2KNaSO_3$;
aber letzteres ist mit einer grossen Menge Wasserstoff gemengt, welcher neben kohlensaurem Salz durch eine weitergehende Oxydation entsteht, und ausserdem bildet sich dabei noch eine Spur Phenol.

4) Isäthionsaures Kali giebt ebenfalls Acetylen und schwefligsaures Salz :

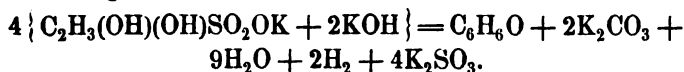
$C_2H_4(OH)SO_2OK + KOH = C_2H_2 + 2H_2O + K_2SO_3$,
und ausserdem viel Wasserstoff und eine Spur Phenol.

5) Die Salze der Acetylsulfosäure, $C_2H_3 \begin{cases} OH \\ OH \\ SO_2OH \end{cases}$ (?),

müssten der Analogie nach Kohle liefern :



Man erhält auch wirklich eine kohlige Masse, aber ausserdem entsteht Wasserstoff, ein kohlensaures Salz, eine bedeutende Menge Phenol und auch etwas Benzol :



Dass das Benzol und Phenol erst bei der Einwirkung des Aetzkalis entstehen und dass sich nicht schon bei Absorption des Acetylen durch rauchende Schwefelsäure Phenylschwefelsäure bildet, bewies Vf. dadurch, dass er sowohl phenylschwefelsaures Salz als auch acetylsulfosauren Baryt, wie er zur obigen Reaction angewendet worden war, mit Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzte. Dabei entstand im ersteren Falle theils Benzol, theils Hexylwasserstoff, während der acetylsulfosaure Baryt keine Spur von diesen Körpern lieferte.

2) Ueber das Vorkommen des Tridymits in der Natur.

Der Tridymit scheint nach G. Rose (Monatsber. d. Berl. Akad. 1869, 461) häufiger in der Natur verbreitet zu sein, als nach den bisherigen Erfahrungen angenommen worden ist. Er findet sich nicht bloss in vulkanischen Gebirgsarten, sondern auch in Mineralien, die auf nassem Wege gebildet sind. Der Opal verschiedener Gegenden ist mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt; so der Opal von Kosemütz in Schlesien, der in Gängen in verwittertem Serpentin vorkommt, der Opal (Kacholong), der in geraden Lagen mit Chalcedon wechselt aus Island, Hüttenberg in Kärnthen, Kaschau in Ungarn, und ferner der Opal von Zimapan in Mexico. An den ersteren Fundorten erscheint er in rundlichen tafelförmigen Krystallen, an dem letzteren in kleinen sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen, die sehr hübsch ausgebildet sind, aber hohl oder mit Opalmasse ausgefüllt zu sein scheinen. Der Opal verliert durch diese Einmischung mehr oder weniger von seiner Durchsichtigkeit, der von Mexico ist ganz schneeweiss und nur an den Kanten durchscheinend, enthält aber ganz durchsichtige wasserhelle Stellen, die frei von eingemengten Krystallen sind und merkwürdiger Weise an den schneeweissen scharf abschneiden. Bei der Auflösung des Opals in Kalihydrat bleiben die eingemengten Krystalle zurück. Einen solchen Rückstand von Kieselsäure bei der Behandlung des Opals mit Kalilauge haben schon v. Fuchs, Rammelsberg*) und andere gefunden und man hat daraus geschlossen, dass dem Opale Quarz beigemengt sei, die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt, dass dieser Rückstand Tridymit ist.

*) Pogg. Ann. 1861, 112, 183 u. 190.

XXX.

Ueber Benzoëssäure und Benzoëharz.

Von

Julius Löwe.

Die Annahme ist allgemein, dass die Benzoëssäure in dem Benzoëharze fertig gebildet und frei enthalten sei und dass die Sublimation nur eine Trennung derselben als Educt von den dieselbe begleitenden nicht flüchtigen harzigen Stoffen bezwecke; allein diese Ansicht in ihrem ganzen Umfange ist irrig, denn ein grosser Theil der aus Benzoëharz durch Sublimation zu gewinnenden Benzoëssäure ist nicht als solche in dem Harze enthalten, sondern ist ein Product der Schmelzhitze unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Ueber das Vorkommen der Benzoëssäure in dem Benzoëharze dürften vier Fragen zur Beantwortung kommen und zwar:

1) Kommt die Benzoëssäure in dem Benzoëharze fertig gebildet und frei vor?

2) Kommt die Benzoëssäure in dem Harze an einen basischen Körper gebunden vor?

3) Ist die Benzoëssäure ein Oxydationsproduct eines Theils des Benzoëharzes, entstanden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft während des Schmelzens?

4) Ist die Benzoëssäure ein Product eines Theils des Benzoëharzes nur in Folge der Schmelztemperatur?

Ich wende mich zuerst zur Beantwortung der Frage 3), da 1), 2) und 4) sich zusammen erledigen lassen; nur möchte ich noch vorausschicken, dass für nachstehende Versuche eine grössere Menge Benzoëharz (*Benz. comm.*) fein gerieben und von diesem die Proben entnommen wurden, um so weit als thunlich, Mittelwerthe zu erzielen. Mit 15 Grm. Harz wurde zuerst durch Sublimation die Quantität Benzoëssäure zu ermitteln gesucht, welche sich im günstigsten Falle auf diese Art aus der vorliegenden grossen Probe überhaupt gewinnen lasse. Ein kleiner Sublimations-Apparat, bestehend aus einer dünnen flachen Glasschale und geschlossen mittelst eines Ringes durch ein mit feinen Oeffnungen versehenes Blatt Fil-

trirpapier, über welches dicht ein Hut von zusammengerolltem Filtrirpapier gebunden war, diente vollständig zu diesem Zwecke. Es ergab sich im Mittel aus 3 Versuchen, dass 2,2 Grm. Benzoëssäure oder zwischen 14—15 p.C. die durchschnittliche Ausbeute war.

Ist nun die Benzoëssäure nach 3) ein Oxydationsproduct, entstanden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft während des Schmelzens, so war anzunehmen, dass sich keine Benzoëssäure bilden oder kein Sublimat entstehen konnte, sobald man die Sublimation in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausführt; nur für den Fall, dass in dem Harze freie Säure enthalten ist, konnte jedenfalls diese zur Sublimation kommen, allein die Ausbeute musste dann unter derjenigen stehen, welche bei freiem Luftzutritte zu erzielen war. Zu dieser Probe wurde ein kleiner Kolben mit 15 Grm. Harz beschickt und mittelst eines Kautschukstopfens mit dreifacher Durchbohrung verpfropft; die eine Oeffnung desselben war geschlossen mit einem Thermometer, die zweite mit einer einfach gebogenen Glasröhre, welche mit einem Wasserstoffapparate in Verbindung stand, die dritte hingegen mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, welche unter Wasser stand. Zuerst wurde die Luft aus dem ganzen Apparate durch einständiges Einleiten von reinem trockenem Wasserstoffgas verdrängt und darauf erst das Harz unter mässigem Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Nach ungefähr einer Stunde befand sich ein reiches Sublimat im Halse des Kolbens. Um das stete Anschmelzen der Krystalle zu verhindern, liess man den Kolben unter Wasserstoffgas *völlig* erkalten, die Krystalle wurden mit Hilfe eines heissen Platindrathes und einer Federfahne entfernt, die Luft darauf wieder durch Einleiten von Wasserstoffgas verdrängt, wieder eine Stunde erhitzt, kurz diese Operation so oft wiederholt, als überhaupt ein Sublimat noch zu bemerken war. Aus 2 Versuchen wurde im Mittel 2,5 Grm. Benzoëssäure gewonnen. Diese beiden Versuche stellen fest, dass die Gegenwart von Luft resp. Sauerstoff zur Gewinnung der Benzoëssäure mittelst Sublimation nicht erforderlich ist. Ein gleiches Resultat bekam ich mit einer neuen Probe bei Anwendung eines Stroms trockener Kohlensäure,

und als ich den Versuch in demselben Kolben mit einer frischen Menge Harz und einem sich immer erneuernden Strome atmosphärischer Luft wiederholte, betrug die Ausbeute an Benzoësäure 2,3 Grm. Was nun die Fragen 1), 2) und 4) anbelangt, so wurden nachstehende Versuche zu deren Lösung ausgeführt. 30 Grm. Benzoëharz verflüssigte man in einem Kolben in Weingest von 95 p.C. und filtrirte die Auflösung. Zu dieser kam eine weingeistige Natronlösung in schwachem Ueberschusse und diese Mischung blieb verschlossen 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein amorpher rothbrauner Absatz gebildet. Die über diesem stehende rothbraune weingeistige Lösung ward abfiltrirt und der Rückstand mit Weingeist von gleicher Stärke öfters abgewaschen. Darauf konnte er in Wasser leicht gelöst, diese braune Lösung zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure schwach übersättigt werden. Der durch die Salzsäure entstehende Niederschlag wurde von der kochend heissen sauren Lösung mittelst Filtration getrennt, letztere zur Krystallisation gestellt, wobei sich jedoch selbst im concentrirten Zustande keine Benzoësäure ausschied, während die harzige Fällung noch öfters mit Wasser ausgekocht wurde. Nach dem Trocknen im Wasserbade stellte dieser Rückstand ein gelblich weisses Pulver dar, welches in der Hitze schmolz und ein Sublimat von Benzoësäure lieferte. Wäre freie Benzoësäure nur in erheblicher Menge hier gegenwärtig gewesen, so hätte sich dieselbe in dem Natronniederschlage wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes der Benzoësäure in Weingeist befinden und aus dem salzsauren Filtrate unfehlbar krystallisiren müssen, selbst bei der Annahme, dass die Löslichkeit des Natronsalzes in Weingeist durch freies Natron, wie in vorliegendem Falle, eine Abänderung erleidet; allein der Umstand, dass die Benzoësäure sich in dem in Salzsäure und viel kochendem Wasser unlöslichen Niederschlage beim Schmelzen desselben zu erkennen gab, möchte als Beweis dienen, dass genannte Säure nicht als solche hier anwesend sein konnte. Von dem eben angegebenen weingeistigen alkalischen Filtrate wurde der Weingeist im Destillirapparate abgezogen, der gebliebene amorphe Rückstand mit Wasser auf-

genommen, diese Auflösung zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich beim Zusatze der Säure eine halbflüssige rothgelbe harzige Masse ab, welche durch Filtration von der heissen salzsauren Lösung getrennt und wiederholt mit heissem Wasser abgewaschen wurde. Die concentrirten sauren Filtrate setzten beim Erkalten Benzoëssäure ab, deren ganze Menge hier nach mehreren Versuchen 0,7—1,0 Grm. betrug. Das durch Salzsäure ausgefällte Harz gab nach dem Trocknen bei 110° C. in der Schmelzhitze reiche Mengen von Benzoëssäure. Dieser Versuch beweist, dass Benzoëssäure allerdings fertig gebildet im Benzoëharze vorkommt. Derselbe deutet jedoch ferner an, dass diese Säure auch in einer anderen Form noch im Harze enthalten sein muss, weil deren Anwesenheit erst beim Schmelzen des gefällten Harzes sich zu erkennen giebt. Die nachfolgenden Versuche dürften dieser Vermuthung vielleicht noch mehr Boden geben. Es wurden 60 Grm. Benzoëharz in einem Kolben wieder in Weingeist von 90 p.C. gelöst und diese Auflösung von dem hierbei stets bleibenden Rückstande, bestehend aus Holzstückchen etc., durch Filtration getrennt. Dieses Filtrat ward bis zum Sieden des Weingeistes im Wasserbade erhitzt und mit dem doppelten Volumen kochenden Wassers vermischt, der Alkohol darauf abdestillirt und die wässrige Lösung heiss von dem entstandenen hellgelben Harzniederschlage abfiltrirt, letzterer öfters mit kochendem Wasser abgspült, darauf wieder in kochendem Weingeist gelöst, wieder mit kochendem Wasser gefällt und diese Operation viermal wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass bei der letzten vierten Fällung der Weingeist statt über dem Harze abdestillirt zu werden, nur mit dem zugemischten Wasser abgegossen wurde, um durch seine Anwesenheit die Löslichkeit der kleinsten Mengen von Benzoëssäure zu erhöhen. Das auf vorstehende Art gereinigte Harz war bei der Wärme des kochenden Wassers halbflüssig, beim Erkalten hingegen spröde und brüchig, glich gebleichtem Schellack, besass in weingeistiger Lösung deutlich saure Reaction und gab bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzen eine reiche Menge von Benzoëssäure. Die gewonnenen wässrigen Filtrate waren hell und farblos

und enthielten Benzoëssäure, schieden dieselbe, selbst im concentrirten Zustande, beim Erkalten nicht aus, wegen gleichzeitiger Anwesenheit eines harzartigen Körpers, welcher beim Abdampfen sich an der Luft bräunt und seine Löslichkeit in Wasser verliert. Weiter wurde ein Theil des, wie erwähnt, viermal gefällten Harzes abermals in Weingeist gelöst und diese weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der Kolben mit der weingeistigen Flüssigkeit mit dem Destillir-Apparat verbunden und der Inhalt im Wasserbade bis nahe zum Sieden 4 Stunden lang erhitzt, darauf das doppelte Volumen heissen Wassers zugemischt und der Weingeist abgezogen. Es schied sich nach der Entfernung des Weingeists wieder ein halbflüssiges gelbliches Harz ab, welches durch Abgiessen der wässerigen Lösung von dieser getrennt, erst mit kochendem Wasser, dann mit durch Salzsäure schwach angesäuertem, zuletzt mit viel kochendem Wasser abgewaschen und bei 110° C. getrocknet wurde. Dasselbe lieferte beim Schmelzen wieder reiche Mengen von sublimirender Benzoëssäure. Die von dem Harze getrennte bräunlich gefärbte alkalische Auflösung wurde im Wasserbade concentrirt, heiss mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf heiss filtrirt, es schied sich jedoch beim Erkalten und längerem Stehen keine Benzoëssäure aus; ebenso gab ein Tropfen dieses salzsauren Filtrats, auf dem Deckblättchen freiwillig verdunstet, unter dem Mikroskope neben Chlornatrium keine Krystalle von Benzoëssäure zu erkennen. Eine nicht unerhebliche Menge von Harz hatte sich hier bei Zusatz von Salzsäure ausgeschieden und lieferte nach sorgfältigem Abwaschen mit heissem Wasser ebenfalls beim Erhitzen bis zum Schmelzen eine reiche Menge völlig farbloser Benzoëssäure. In Aether löste sich ein Theil dieser letzten Präcipitation fast vollständig mit hellgelber Farbe auf und blieb nach dem Abdestilliren das Lösungsmittel als hellgelber klarer Firniss zurück, der sich in Weingeist leicht löste. In der Wärme wieder mit kochendem Wasser gefällt, abgewaschen und getrocknet konnte beim Schmelzen der gelblich weissen Masse abermals völlig farblose Benzoëssäure in langen Spiessen erhalten werden. Kurz

nach der begonnenen Schmelzung bedeckt sich die ganze Harzmasse mit einem weissen Filz von Krystallen und nach fortgesetztem Erhitzen bleibt zuletzt eine dunkelbraune glänzende Harzmasse, die beim Erkalten leicht abspringt. Der Moment, wo diese feinen Krystallisationen sichtbar werden, liegt bei einer Temperatur, die höher ist, als der Schmelzpunkt der Benzoësäure; ich glaube die Temperatur von 165°C . beobachtet zu haben. Die Anwesenheit der freien Benzoësäure in dem Benzoëharze wäre durch diese Versuche allerdings constatirt, allein ich glaube ihre Menge ist in Minderheit gegen diejenige, welche erst bei der Sublimation sich bildet. Was nun die bis jetzt übliche Gewinnung der Benzoësäure aus dem Benzoëharz durch Sublimation anbelangt, so habe ich mich überzeugt, dass der seiner Zeit von Mohr zu diesem Zwecke angegebene einfache Apparat immerhin der praktischste ist, wenigstens sind Bedeckungen von Pappe oder gar Holzkasten zum Auffangen des Sublimats von Benzoësäure als nicht geeignet in diesem Falle zu bezeichnen, denn da bei diesem Schmelzprocesse des Benzoëharzes eine andauernde Wasserbildung beobachtet werden kann, so haben alle festern Bedeckungen zum Auffangen der sublimirenden Säure den Nachtheil, dass sie dieses auftretende Wasser aufsaugen, in welchem dann die ansetzende Säure sich verflüssigt und zuletzt bei dessen Verdunstung in Krusten statt in feinen Nadeln zurückbleibt. Ich bediente mich zum Sammeln der Säure nur eines Hutes von zusammengerolltem Filtrirpapier, welchen man an seiner offenen Seitenfläche mit Gummilösung oder selbst nur mit einigen Tropfen Siegelack verschliessen kann. Den heissen Wasserdämpfen ist so leicht der Durchgang gestattet, während die Benzoësäure, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, nicht die Papierwände durchdringt und leichter durch die äussere Luft abgekühlt wird. Die auftretenden Wasserdämpfe erleichtern sogar die Sublimation, da die sonst schwer flüchtige Säure leichter in ihnen abdunstet und die Sublimation so selbst bei niederen Temperaturen von statten geht. Wünschenswerth ist es hier, wie in ähnlichen Fällen immer, bestimmte Temperaturen einhalten zu können, welches bei den einfachen Apparaten minder leicht

geschehen kann; durch eine kleine Abänderung konnte ich auch dieses erreichen. Ein flaches cylindrisches oben offenes Gefäss von Eisen oder Kupferblech hat an der Seite eine Düse, welche ein Stück einer weiten Glasröhre in schiefer Stellung festhält und zur Aufnahme des mittelst eines Stückchen Korks zu befestigenden Thermometers dient, welches letzterer fast bis über die Mitte dieser Schaafe reicht. Es soll dieses Gefäss als Luftbad dienen und schliesst sich mittelst Bajonettverschluss an das zweite Gefäss an, welches zur Aufnahme des zu sublimirenden Körpers bestimmt ist. Die weitere Einrichtung bleibt dann die übliche. Das durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Fällen mit Wasser gereinigte Harz liefert im Allgemeinen eine reinere, ungefärbtere Benzoësäure als das rohe Harz, selbst bei höheren Temperaturen als der Schmelzpunkt der Benzoësäure ist. Der Grund hiervon liegt in der Entfernung der Rindestückchen etc., welche das rohe Harz stets bis zu mehreren Procenten begleitet und welche in höherer Temperatur unter Bildung von Brenzproducten sich zersetzen und der sublimirten Benzoësäure eine gelbliche Farbe ertheilen. Die reinste und schönste Benzoësäure erhält man bei nur einmaliger Sublimation unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure. Zu diesem Verfahren löst man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. rohes Benzoëharz in einer flachen Bleischaale in 1 Th. concentrirter (englischer) Schwefelsäure (frei von Salpetersäure), stellt dann dieses Bleigefäss mit Mischung in das kupferne oder eiserne Sublimationsgefäss, versieht den Apparat mit der üblichen Bedeckung und erhitzt anfangs ganz gelinde, damit die Masse austrocknet, dann erst steigert man die Temperatur. Diese Vorsicht ist nothwendig, da die Mischung anfangs aufgeht und bei zu schnellem Erhitzen leicht übersteigt. Man erhält auf diese Art, selbst bei der Temperatur von 170° C., unter Entwicklung von schwefliger Säure, völlig weisse silberglänzende lange Nadeln der Säure, welcher ein schwacher aromatischer Geruch anhaftet. Die Ausbeute betrug zwischen 2,2 — 2,5 Grm. bei Anwendung von 15 Grm. rohem Harze. Was nun die Ausbeute an Benzoësäure aus den verschiedenen Sorten Harz des Handels betrifft, so ist dieselbe nur relativ

zu nehmen und wechselt schon bei ein und derselben Sorte je nach der Bezugsquelle; aber unter sich stehen, wie man bereits gefunden, dieselben auf ihren Gehalt an Benzoësäure in einer gewissen Beziehung. Die reichste Ausbeute lieferte mir stets das gewöhnliche Benzoëharz (*Benz. comm.*), auf diese folgt die Mandelbenzoë (*Benz. amygd.*), welche etwa $\frac{1}{3}$ der Ausbeute gab, als die erstere und nur wenige Krystalle sublimirten selbst nach mehreren Stunden aus der feinen Benzoë (*Benz. in granis*).

XXXI.

Ueber die gechlorten Derivate des Toluols.

Von

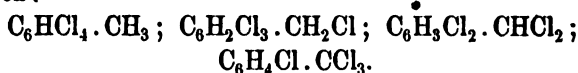
F. Beilstein und A. Kuhlberg.

(Im Ausz. a. d. Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg t. 14, p. 270.)

Wir theilen im Folgenden den Schluss unserer Untersuchungen *) über die Chlorderivate des Toluols mit. Das in den beiden ersten Abhandlungen enthaltene Resultat hat sich im Allgemeinen auch hier bestätigt. *Gleichgültig* nämlich, *wie viel* und *wo* das Toluol schon Chloratome enthält, stets findet eine Vertretung in der *Phenylgruppe* des Toluols statt, sobald man *Chlor bei Gegenwart von Jod* auf das Toluolderivat wirken lässt, oder die Vertretung erfolgt in der *Methylgruppe*, sobald man mit *Chlor bei Siedhitze* operirt. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet nur das Schlussglied der Reihe. Es ist uns nicht gelungen, ein völlig gechlortes Toluol darzustellen.

I. Isomere Tetrachlortoluole.

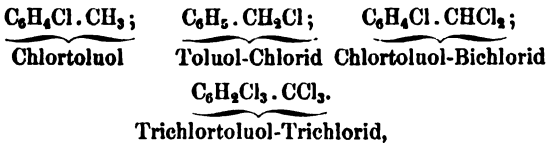
Für einen Körper von der Form $C_7H_4Cl_4$ sind 4 Isomere möglich:



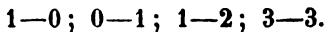
Diese Körper entstehen dem bekannten Principe gemäss aus Toluol, durch abwechselndes Einwirken von Chlor in der

*) Dies. Journ. 104, 283.

Siedhitze, oder bei Gegenwart von Jod. Ehe wir jedoch an die Einzelbeschreibung dieser Körper gehen, sei es gestattet, einige Bemerkungen über die *Nomenclatur* derselben voranzuschicken. Wie später noch besonders hervorgehoben werden soll, ist mit dem Vorliegenden die Zahl der Chlortoluole nicht erschöpft. Es erscheint daher gerathen, schon jetzt die *directen* Derivate des Toluols in einer passenden Weise zu kennzeichnen, welche es erlaubt, die später aufzufindenden Körper von ersteren leicht zu unterscheiden. Es empfiehlt sich hier zunächst, einen empirischen Weg einzuschlagen, indem man die Chlorsubstitute der *Phenylgruppe* als *Chlor-Toluole* bezeichnet, die *Methylsubstitute* aber als *Toluol-Chloride*. Man hätte dann beispielsweise:



wobei man als weitere Abkürzung auch bloß die Zahlenwerthe schreiben könnte, z. B.:



1) *Tetrachlortoluol*, $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{CH}_3$ (4—0). Ist bereits von Limpricht*) beobachtet worden. Es bildet sich beim Behandeln von Toluol mit Chlor bei Gegenwart von Jod, so lange noch Absorption erfolgt. Da sich neben *Tetra-* stets auch noch *Pentachlortoluol* bildet, so wollen wir hier gleich das Verfahren zur Darstellung beider Derivate mittheilen. In mit 2—3 Grm. Jod versetztes Toluol leitet man einen lebhaften Strom von Chlor, so dass eine Erwärmung selbst bis auf 60—70° eintreten kann. Die Absorption erfolgt dann rascher. Natürlich ist für gute Kühlung der entweichenden Gase zu sorgen. Sobald keine Gewichtszunahme des Kolbens mehr erfolgt, wäscht man das Product mit Kali, hierauf mit Wasser und fractionirt die über Chlorcalcium getrocknete Masse. Die unter 240° übergehenden Antheile kann man weiter chloriren, oder auf Trichlortoluol verarbeiten; was nach mehrmaligem Fractioniren über 240° siedet, verwendet man zur Darstellung

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 189, 327.

von *Tetra-* und *Pentachlortoluol*. Da beim Destilliren die stets sich bildenden Jodverbindungen zerstört werden, so sind die Destillate durch freies Jod stark gefärbt. Man befreit sie vom Jod, indem man die einzelnen Antheile mit dünnen Kupferblechstücken längere Zeit fast bis zum Kochen erhitzt und dann über Kupferblech destillirt. Je 100 Grm. der völlig jodfreien Chloride werden dann mit etwa 10 Grm. SbCl_5 versetzt und in die durch *vorsichtiges* Erwärmen flüssig erhaltene Masse Chlor eingeleitet. Da durch den Gasstrom viel Chlorantimon entführt wird, so ist dasselbe von Zeit zu Zeit durch neues zu ersetzen. Ist genügend SbCl_5 vorhanden, so schadet selbst eine Erhitzung bis auf $140\text{--}150^\circ$ nicht, weil dennoch die Substitution nur im Phenyl des Toluols erfolgt. Muss die zum Verflüssigen der Masse nöthige Temperatur so hoch gesteigert werden, dass man Gefahr läuft, alles SbCl_5 aus dem Kolben zu verlieren, so ist das Einleiten des Chlors zu unterbrechen. Man giesst dann das Product in eine Schaaale, zerkleinert es nach dem Erkalten und befreit es durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Salzsäure möglichst vom Antimon. Dann wäscht man mit Wasser, lässt die feste Masse in einem Trichter möglichst abtropfen und unterwirft die durch vorsichtiges Erwärmen in der Retorte vom anhängenden Wasser befreiten Chloride der fractionirten Destillation. Obgleich *Tetra-* und *Pentachlortoluol* vollkommen unzersetzt sieden, so geht doch bei dieser ersten Destillation ein nicht unbeträchtlicher Theil des Materials durch Verkohlung verloren (über $\frac{1}{5}$). Offenbar sind es secundär entstehende Producte, welche hierbei zerstört werden. Man fängt von 10 zu 10° auf und wiederholt das Fractioniren mindestens 20 Mal. So erhält man schliesslich von je 400 Grm. des ursprünglich über 240° siedenden Chlorids etwa 180 Grm. *Tetra-* und 40 Grm. *Pentachlortoluol*. Ersteres fängt man zwischen 265 bis 277° , letzteres zwischen 296 bis 305° auf. Die zwischen diesen Antheilen, wesentlich bei 271 und bei 301° siedend, übergehenden Portionen sind schliesslich ganz unbedeutend.

Das so durch Destillation abgeschiedene *Tetrachlortoluol* wird dann noch aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das

Pentachlortoluol wäscht man mit Schwefelkohlenstoff (worin sich *Tetra-* leicht, *Penta-* schwer löst) und krystallisirt aus Benzol um.

Der obige, ziemlich mühsame Weg muss nothwendig eingehalten werden, sobald es sich namentlich auch um die Darstellung von 5—0 handelt. Lässt man blos Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Toluol wirken, so geht die Absorption mit Mühe nur bis zum 4—0. Die Menge des gleichzeitig gebildeten 5—0 ist sehr unbedeutend. Durch die stete Zunahme von sich ausscheidenden schwer schmelzbaren Krystallen wird die Wirkung des Chlors sehr erschwert. Das SbCl_5 kann daher mit Vortheil als weiterer Chlorübertrager benutzt werden, da es, die obigen Andeutungen streng inhaltehend, nur auf die Phenylgruppe wirkt und zugleich die festen Antheile löst und verflüssigt.

Ber.	Gef.		
	1.	2.	3.
Cl 61,7 p.C.	61,9	62,1	62,0

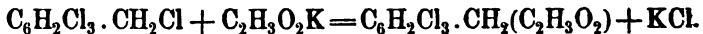
Tetrachlortoluol siedet constant und unzersetzt bei 271° und schmilzt bei $91-92^{\circ}$. Limpricht fand $276,5$ und 96° , beide Angaben corrigirt. Obgleich wir bei wiederholten Darstellungen stets einen sehr constanten Siedepunkt beobachteten und daher von der Reinheit unseres Präparats ziemlich überzeugt sein konnten, so stimmten doch die Schmelzpunkte wenig überein, was wohl der Gegenwart einer Spur von schwer zu entfernendem, hoch schmelzenden (218°) *Pentachlortoluol* zuzuschreiben ist. Da dieser Körper auch in Alkohol sehr schwer löslich ist, so sind die ersten Krystallisationen von 4—0 leicht durch Spuren von 5—0 verunreinigt und zeigen daher einen zu hohen Schmelzpunkt, der sogar durch weiteres Umkrystallisiren steigt. Nur die aus den Mutterlaugen gewonnenen Antheile zeigten einen niedrigeren Schmelzpunkt. Von einer Portion 4—0 zeigte der bei 268 bis 270° siedende Theil den Schmelzpunkt 92° und der bei $270-272^{\circ}$ siedende sogar 111° . Ein 32 Mal fractionirtes 4—0 schmolz bei $91-92^{\circ}$, und der aus der alkoholischen Mutterlauge gewonnene Antheil schmolz bei derselben Temperatur.

Tetrachlortoluol ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Es krystallisirt aus letzterem in blendend weissen, kurzen, feinen Nadeln. Es zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit, wie alle Chlor-Toluole. Nur rauchende Salpetersäure scheint langsam einzuwirken.

2) *Trichlortoluol-Chlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_2Cl$ (3—1), entsteht leicht durch Behandeln von Trichlortoluol (3—0) mit Chlor in der Siedhitze. Sobald 100 Th. 3—0 ein Gewicht von 117,6 Th. zeigen, unterbricht man das Einleiten des Chlors und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant und ohne Zersetzung siedendes Präparat.

	Ber.	Gef.
Cl	61,7	62,2

Trichlortoluol-Chlorid siedet unzersetzt bei 273° . Spec. Gew. = 1,547 bei 23° . Es ist flüssig und erstarrt selbst bei -20° nicht. Ein Chloratom in dieser Verbindung geht leicht doppelte Zersetzungen ein. So entsteht beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat *essigsäures Para-Trichlorbenzyl*, unter Abscheidung von Chlorkalium:



3) *Dichlortoluol-Dichlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$ (2—2). Dichlortoluol wird so lange mit Chlor in der Siedhitze behandelt, bis je 100 Th. desselben um 43 Th. zugenommen haben. Man erhält dann sehr bald das bei 257° constant und ohne Zersetzung siedende Chlorid rein.

Die Analyse dieses Körpers bot einige Schwierigkeiten dar. Fielen auch die Chlorbestimmungen befriedigend aus, so wurde doch bei der Verbrennung stets zu wenig Kohle erhalten, offenbar in Folge unvollständiger Verbrennung. Wir schrieben dieses Verhalten anfangs der Natur des Körpers zu, glauben aber, dass es mehr von der Beschaffenheit des Kupferoxyds abhängt. Hat man nämlich eine grössere Zahl von Verbrennungen mit einem und demselben Kupferoxyd ausgeführt, und zwar von so stark chlorhaltigen Substanzen, wie sie bei unseren Analysen vorlagen, so sättigt sich das Kupferoxyd derart mit Chlor, dass ein wiederholtes Ausglühen mit

Salpetersäure, oder im feuchten Luftstrome ganz ungenügend ist. Es ist daher gerathen, nach einigen Verbrennungen das Kupferoxyd zu erneuern, indem man das chlorhaltige zu anderen Zwecken verwendet. Am einfachsten ist es, letzteres durch Glühen in einem Strome trockenen Wasserstoffs zu metallischem Kupfer zu reduciren, das dann wieder in CuO verwandelt werden kann, oder zweckmässig bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper Verwerthung findet. Doch auch mit *frischem chromsauren Blei* fallen die Analysen chlorreicher Körper ungenügend aus und selbst das Verfahren von Gorup-Besanez *), unter Anwendung von Bleioxyd, erwies sich als unbrauchbar. Wir fanden endlich in dem *Quecksilberoxyde* ein Mittel, welches gestattet, selbst unter Anwendung chlorhaltigen Kupferoxyds, stets eine völlige Verbrennung zu erzielen.

Zur Verbrennung mit *Quecksilberoxyd* genügen wenige Gramme dieses Körpers. Man überzeugt sich zunächst von der Reinheit desselben und trocknet ihn dann scharf. Man wendet am besten durch *Fällung* erhaltenes HgO an. Handelt es sich um die Verbrennung einer *flüssigen* Substanz, so füllt man ein Porcellanschiffchen mit HgO an und übergiesst dasselbe der ganzen Länge nach tropfenweise mit der Substanz. Man wägt dann rasch und führt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre ein. Letztere wird in gewöhnlicher Weise mit (körnigem) Kupferoxyd beschickt und das Schiffchen durch Asbest vom beiderseitigen Kupferoxyd getrennt. Ins vordere Ende der Röhre bringt man eine Kupferspirale. Ist eine *feste* Substanz zu verbrennen, so wendet man, um ein zu heftiges Verbrennen zu vermeiden, lieber *zwei* Schiffchen an, indem man in jedes *höchstens* 0,1 Grm. Substanz bringt und diese sofort mit HgO überstreut. Da sich ein fester Körper in diesem Falle nur schwer mit dem HgO innig mischen lässt, so ist es vorzuziehen, in der eben angedeuteten Weise die Substanz zu vertheilen. Wendet man nur *ein* Schiffchen an, so tritt meist ein plötzliches Erglühen und eine so stürmische Gasentwicklung ein, dass die Analyse häufig misslingt. Ist

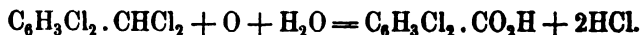
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, 283.

die Verbrennung vollendet, so leitet man noch Sauerstoff durch das Rohr.

Die Vorzüge unserer Methode sind einleuchtend. Einmal bildet das Quecksilberoxyd eine stete Quelle von Sauerstoff, dann aber wird *während* der Verbrennung sofort alles Chlor als *flüchtiges* Quecksilberchlorid fortgeführt. Es können also nie Kohlentheile von Chlormetall umhüllt bleiben, wie das so leicht bei Anwendung von CuO, oder namentlich PbO geschieht. Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich unser Verfahren mit Vortheil zur Analyse der schwerstverbrennlichen Körper überhaupt mit Vortheil wird anwenden lassen. Eine Schattenseite desselben liegt nur in der Flüchtigkeit des, neben Sublimat, welcher sich als dicke Kruste auf dem vorgelegten Kupferblech niederschlägt, entweichenden Quecksilberdampfes. Man muss deshalb das Brennrohr einige Zoll weit aus dem Ofen hervorragen lassen und diesen Theil kalt lassen, so dass fast alles gebildete Wasser im Rohre bleibt. Während man zuletzt Sauerstoff und hierauf Luft durch das Rohr leitet, erwärmt man die vorderste Stelle desselben nur so weit, dass sich alles Wasser verflüchtigt. Trotzdem ist es meist nicht zu vermeiden, dass nicht Spuren von Quecksilber ins Chlorcalciumrohr übergerissen werden und der Wasserstoff dadurch um 0,2—0,3 p.C. zu hoch ausfällt. Bei genauen Wasserstoffbestimmungen chlorhaltiger Körper kann man auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrennen, da wohl zuweilen ein Deficit im Kohlenstoff eintritt, nie aber im Wasserstoff.

		Gef.								
Ber.		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
C ₇	84	36,52	34,4	34,2	31,8	—	—	31,2	36,0	36,0
H ₄	4	1,74	2,3	2,0	2,0	—	—	2,3	2,0	2,0
Cl ₄	142	61,74	—	—	—	61,2	61,0	—	—	—
	230	100,00								

Bichlortoluol-Bichlorid ist flüssig und siedet constant und unzersetzt bei 257°. Spec. Gew. = 1,518 bei 22°. Durch Chromsäurelösung wird es langsam oxydirt, wobei *Para-Dichlorbenzoësäure* entsteht:



Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° spaltet es sich in HCl und den *Aldehyd* der *Para-Dichlorbenzoesäure*:



Eine mit der unsrigen vielleicht nur isomere Verbindung hat O. Pieper*) erhalten. Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzten sich Krystalle ab, denen Pieper die Formel, $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8$, giebt. Durch Behandeln mit alkoholischem Natron entstand daraus, neben NaCl und einer Spur Para-Dichlorbenzoesäure, das ölige Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$, welches aber nach Pieper bei 280—290° siedet, während unser 2—2 bei 257° kocht. Will man den Krystallen nicht lieber die Formel, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_8$, geben**), wo dann



die Bildung des Oeles sich leicht erklärt, so muss man die a priori wenig wahrscheinliche Zersetzung annehmen:



Der Umstand, dass Pieper den Schmelzpunkt seiner Para-Dichlorbenzoesäure genau ebenso beobachtete (203°) wie wir, spricht für die Identität beider Körper $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$, doch ist der von ihm angegebene Siedepunkt für $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$ jedenfalls zu hoch. Keine der von uns beobachteten isomeren Formen, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$, zeigt einen so hohen Kochpunkt. Die Natur des von Pieper erhaltenen Products wird sich durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 250° leicht ermitteln lassen.

4. *Chlortoluol-Trichlorid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ (1—3), bildet sich, wenn man in mit Jod versetztes Toluol-Trichlorid (0—3) die erforderliche Menge Chlor einleitet und dann fractionirt. Letzteres gelingt nur mit grosser Mühe, und es ist nicht zu bezweifeln, dass derselbe Körper sich viel leichter wird darstellen lassen durch Behandeln von Chlortoluol (1—0) mit Chlor in der Siedhitze. Wir haben einstweilen nur den ersten Weg eingeschlagen und zwar aus dem wesentlichen

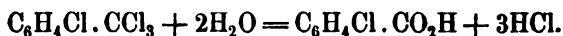
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 304.

	Ber. für		Gef. (Pieper)
	$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_8$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_8$	
C	22,6	22,3	23,1
H	1,7	2,1	1,9
Cl	75,7	75,6	75,8

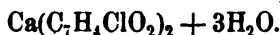
Grunde, weil wir direct bestimmen wollten, ob die *drei* bereits im Toluol-Trichlorid enthaltenen Chloratome die Stellung des neu eintretenden Chloratoms beeinflussen würden. Wie das Folgende zeigen wird, ist dies nicht der Fall.

	Ber.	Gef.
Cl	61,7	61,2

Chlortoluol-Trichlorid siedet unzersetzt bei 245°. Es ist flüssig. Mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt es vollständig in HCl und *Para-Chlorbenzoësäure*:



Um die Natur der hierbei gebildeten Säure näher zu ermitteln, wurde dieselbe an *Kalk* gebunden und das erhaltene Kalksalz einige Male umkrystallisirt. Es resultirte ein Salz, welches die Krystallform, Löslichkeit und den Krystallwasser-gehalt des *para-chlorbenzoësauren Kalks* *) besass:



	Ber.	Gef.	
		1.	2.
3H ₂ O	13,3	13,2	13,1
Ca	11,4	11,6	11,5

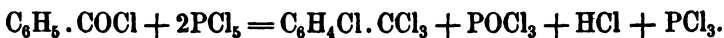
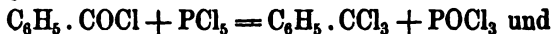
Die aus dem reinen Salze abgeschiedene Säure hat den Schmelzpunkt 236° und alle übrigen Eigenschaften der *Para-Chlorbenzoësäure*. Wie schon oben angedeutet, hält es schwer, ein völlig reines Präparat 1—3 herzustellen. Fast stets enthält es noch Spuren des Toluol-Trichlorides 0—3 beigemengt, woher die entstandene *Para-Chlorbenzoësäure* auch meist durch etwas *Benzoësäure* verunreinigt ist. Die rohe Säure zeigt daher auch stets einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt. Durch das Umkrystallisiren des Kalksalzes bleibt der löslichere benzoësaure Kalk in der Mutterlauge. Auch kann man die *Para-Chlorbenzoësäure* von den letzten Spuren *Benzoësäure* dadurch befreien, dass man dieselbe in Ammoniak löst und die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure fällt.

Wie man sieht, üben die *drei* Chloratome im Methyl des 0—3 *keinen* Einfluss auf die Stellung des Chlors im Phenyl aus. Dieses Resultat ist sehr bemerkenswerth. In einer frühe-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, 243.

ren Abhandlung *) wurde nachgewiesen, dass sich Toluol-Trichlorid leicht nitriert und dabei unmittelbar in normale Nitrobenzoesäure übergeht. *Es nehmen also bei Substitution in einem und demselben Körper Cl und NO₂ nicht identische Stellen ein*, wie solches bis jetzt allgemein als selbstverständlich angenommen wurde. Da sich 0—3 durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit PCl₅ darstellen lässt, also direct aus Benzoesäure, so ergeben unsere Versuche einen sehr einfachen Weg, um, von einer Säure ausgehend, neben den *normalen* Substitutionsproducten, auch Glieder der sogenannten *Para*-Reihe derselben zu erhalten.

Unser Chlorid 1—3 hat, obwohl in minder reinem Zustande, bereits Limpricht**) unter Händen gehabt. Er erhielt es, neben 0—3, beim Behandeln von Chlorbenzoyl mit PCl₅:



Er fand dafür früher den Siedpunkt 250° und das spec. Gew. 1,74—1,76 ***) (?), später den Siedpunkt 255° (corr.) und das spec. Gew. = 1,495° bei 14°. Die daraus durch Zersetzen mit Wasser erhaltene: „Chlorbenzoesäure fing bei 140° zu schmelzen an, enthielt aber noch Spuren einer erst in höherer Temperatur schmelzenden Substanz“, war also wohl auch nur durch Benzoesäure verunreinigte *Para*-Chlorbenzoesäure.

Da es dreierlei Chlorbenzoesäuren giebt, so muss es auch dreierlei Chloride 1—3 geben, und wirklich sind diese 3 Formen alle bekannt. Durch Behandeln von Salicylsäure mit PCl₅ erhielten Kolbe und Lautemann †) neben Chlorsalicylsäure-Chlorid, C₆H₄Cl₁COCl, auch einen indifferenten, *krySTALLSIRTEN* Körper, C₇H₄Cl₄, der bei 30° schmolz, bei 260° siedete und ein spec. Gew. = 1,51 besass. Mit Wasser auf 150° erhitzt zerfiel derselbe in HCl und *Chlorsalicylsäure*, war also ebenfalls C₆H₄Cl₁CCl₃. Beim Behandeln von schwefelsaurem

*) Dies. Journ. a. a. O.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184, 57 u. 189, 326.

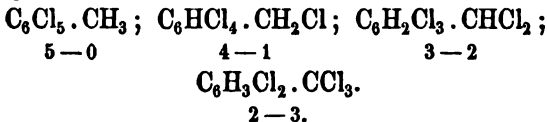
***) Wahrscheinlich ein Druckfehler; heisst vielleicht 1,46—1,47.

†) Dies. Journ. 82, 200.

Silber mit Chlorbenzoyl erhielten Carius und Kämmerer *) eine mit Sulfobenzoësäure isomere: „Benzoschwefelsäure, deren Chlorid, sowie dasjenige der Sulfobenzoësäure, mit überschüssigem PCl_5 erhitzt, den Körper, $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$, lieferte. Letzterer war eine bei -5 bis 10° nicht erstarrende Flüssigkeit, siedete bei 235° , wurde durch Kali nicht verändert und zerfiel, mit Wasser auf 150° erhitzt, in HCl und normale Chlorbenzoësäure“. Auch ihm kommt also die rationelle Formel, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$, zu. Man könnte die 3 Körper durch die Zeichen n (Normal), p (Para) und m (Meta = Salyl) als n $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$, p $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ und m $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$, unterscheiden.

II. Isomere Pentachlortoluole.

Auch vom Pentachlortoluol sind noch vier isomere Formen möglich:



1) *Pentachlortoluol*, $\text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_3$ (5—0). Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits oben, gelegentlich der Darstellung von 4—0, ausführlich beschrieben. Durch seinen hohen Siedepunkt, besonders aber wegen seiner geringen Löslichkeit in den gewöhnlichen Reagentien wird dieser Körper sehr leicht rein erhalten. Am besten krystallisirt man ihn aus Benzol um.

	Ber.	Gef.
Cl	67,1	67,2

Pentachlortoluol siedet unzersetzt bei 301° und schmilzt bei 218° . Es ist in Benzol, namentlich in siedendem, ziemlich leicht löslich, sehr wenig in kochendem absoluten Alkohol und Aether. In kaltem Schwefelkohlenstoff löst es sich schwer, leichter in siedendem. Aus Benzol krystallisirt es in langen, blendend weissen, haarfeinen Nadeln. Es zeigt gegen Reagentien eine grosse Beständigkeit. Kochende, rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf.

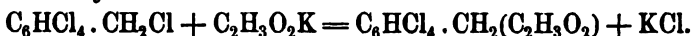
2) *Tetrachlortoluol-Chlorid*, $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (4—1), bildet

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, 158.

sich beim Behandeln von 4—0 mit Chlor in der Siedhitze. Man leitet so lange Chlor ein, bis je 100 Grm. 4—0 um 11,5 Grm. zugenommen und reinigt durch Fractioniren, was unschwer gelingt.

	Ber.	Gef.
Cl	67,1	66,7

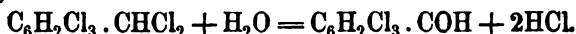
Tetrachlortoluol-Chlorid ist eine fast ganz unzersetzt bei 296° siedende Verbindung. Spec. Gew. = 1,634 bei 25°. Es ist flüssig und geht leicht doppelte Zersetzungen ein, indem dabei ein Chloratom austritt. Mit Kaliumacetat und Alkohol erhitzt bildet sich z. B. sehr leicht *essigsäures Para-Tetrachlorbenzyl*:



3) *Trichlortoluol-Bichlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2$ (3—2). Man lässt auf 3—0 so lange Chlor in der Siedhitze einwirken, bis je 100 Th. desselben um 35 Th. zugenommen haben.

	Ber.	Gef.
Cl	67,1	66,4

Trichlortoluol-Bichlorid siedet fast ganz unzersetzt bei 280 bis 281°. Es ist flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen, nadelförmigen Krystallen und hat bei 22° das spec. Gew. = 1,607. Mit Wasser auf 250° erhitzt zerfällt es in Salzsäure und den *Aldehyd* der *Para-Trichlorbenzoësäure*:



4) *Bichlortoluol-Trichlorid*, $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$ (2—3). Man leitet in siedendes Bichlortoluol (2—0) so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Es wird schliesslich alles 2—0 in 2—3 verwandelt, so dass die Reindarstellung *dieses* Körpers, wie bekanntlich auch von 0—3, auf diese Weise sehr leicht gelingt. Wir wollen nicht unterlassen, hier besonders hervorzuheben, dass sich bei der Darstellung von 2—3 alle die Erscheinungen wiederholen, auf welche wir früher*) gelegentlich der Bereitung von 0—3 aufmerksam gemacht haben. Leitet man nämlich in *siedendes* 2—0 Chlor ein, so wird im Methyl desselben ein Wasserstoffatom nach dem anderen durch Chlor vertreten, bis man an die Grenze 2—3 kommt, wo alle Wirkung des Chlors aufhört. Wie lange man auch

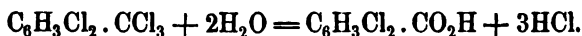
*) Dies. Journ. a. a. O.

darüber hinaus Chlor einleitet, *es findet nicht die mindeste Absorption statt*. Sowie man aber das Präparat mit Jod versetzt, beginnt die Wirkung des Chlors aufs neue und erstreckt sich jetzt aber natürlich nur auf den Wasserstoff des Phenyls.

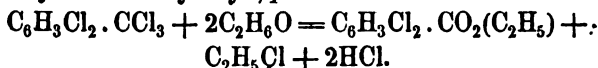
	Ber.	Gef.
Cl	67,1	66,7

Bichlortoluol-Trichlorid siedet ohne merkliche Zersetzung bei 273°. Es ist flüssig und hat bei 21° das spec. Gew. = 1,587. Es geht leicht doppelte Zersetzungen ein, wobei stets drei Chloratome austreten.

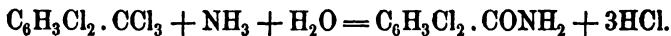
Mit Wasser auf 200° erhitzt zerfällt es in Salzsäure und *Para-Dichlorbenzoësäure*:



Mit absolutem Alkohol auf 180° erhitzt, liefert es, neben Chloräthyl und Aethyloxyd, *para-dichlorbenzoësauren Aether*:



Mit nicht zu viel wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt entsteht *Para-Dichlorbenzoësäure-Amid*, offenbar von zunächst gebildetem *Nitril* herrührend:



Bei überschüssigem Ammoniak treten tiefere Zersetzungen ein, über welche an einer anderen Stelle berichtet werden soll.

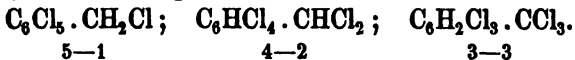
Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und höchst concentrirter Salpetersäure wirkt auf 2—3 lebhaft ein. Beim Verdünnen mit Wasser wurde daraus ein bald erstarrendes Oel gefällt, das sich als wesentlich aus einer Nitrosäure bestehend erwies. An Baryt gebunden, wurde daraus ein gut krystallisirendes Barytsalz dargestellt, dessen Ba-Gehalt genau mit *monochlornitrobenzoësaurem Baryum* übereinstimmte. Es scheint demnach, als wäre bei dieser Reaction eine tiefere Zersetzung eingetreten, unter Elimination eines Chloratoms im Phenyl. Bemerkenswerth ist jedenfalls, mit welcher Leichtigkeit gerade bei dieser Reaction *alle drei* Chloratome der Methylgruppe austreten. Bekanntlich verhält sich 0—3 gegen concentrirte Salpetersäure genau ebenso *).

*) Dies. Journ. a. a. O.

Beim Behandeln von Chlorbenzoyl mit PCl_5 hat Limpricht*) unter anderem einen über 310° siedenden Körper erhalten, in welchem er die Gegenwart eines Chlorids, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_5$, für wahrscheinlich hält. Obgleich der von Limpricht beobachtete Siedepunkt beträchtlich höher liegt, als der von uns für 2—3 gefundene, so ist doch anzunehmen, dass, falls in obiger Reaction wirklich ein Körper, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_5$, entsteht, was durchaus nicht unwahrscheinlich ist, dieser wohl mit unserem 2—3 identisch sein wird.

III. Isomere Hexachlortoluole.

Mit steigendem Chlorgehalt muss natürlich die Zahl der isomeren Chlortoluole abnehmen. So sind von der Form $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_6$ nur drei Körper möglich:



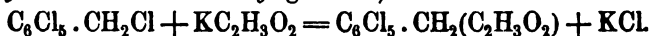
1) *Pentachlortoluol-Chlorid*, $\text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (5—1). Auch dieser Körper bildet sich noch beim Behandeln von 5—0 mit Chlor in der Siedhitze, doch ist es wegen des hohen Schmelzpunkts und Siedepunkts (301°) des letzteren durchaus gerathener, den Körper aus Toluol-Chlorid (0—1) zu bereiten. Man versetzt Toluol-Chlorid mit etwas Jod und leitet so lange trocknes Chlor ein, als noch eine Gewichtszunahme erfolgt. Dann wäscht man mit Natron, entwässert und destillirt. Der Siedepunkt dieses Rohproducts ergiebt, dass dasselbe wesentlich aus 3—1 und 4—1 besteht. Da bei der Destillation, wie stets in diesem Fall, viel freies Jod auftritt, so muss das Destillat mit Natron gewaschen und aufs neue destillirt werden. Diese Operation ist nöthigenfalls noch ein oder zwei Mal zu wiederholen, denn vor dem Hinzufügen des Chlorantimons muss *jede Spur* von freiem Jode entfernt werden. Wollte man selbst zu der nur rothgefärbten Flüssigkeit das SbCl_5 hinzufügen, so würde man keine Spur 5—1 erhalten, sondern nur schwarze, schmierige Producte, die sich bei der Destillation völlig zersetzen. Das völlig jodfreie Chlorid wird dann mit dem zehnten Theil seines Gewichts an SbCl_5 versetzt und nun Chlor eingeleitet, indem man durch gelindes

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 184, 60.

Erwärmen die sich ausscheidenden Krystalle zu verflüssigen sucht. Es ist nicht vortheilhaft, das SbCl_3 bei diesem Versuche durch SbCl_5 zu ersetzen, weil merkwürdiger Weise in diesem Falle die Absorption des Chlors langsamer erfolgt. Man muss stärker erhitzen und erhält viel flüssiges Nebenproduct. Erfolgt keine Gewichtszunahme mehr, so entfernt man das Chlorantimon durch concentrirte Salzsäure, wäscht mit Wasser, destillirt und krystallisirt schliesslich aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um.

	Ber.	Gef.
Cl	71,3	71,6

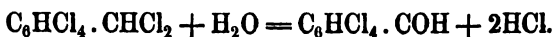
Pentachlortoluol-Chlorid fällt beim Erkalten einer Lösung in Benzol-Alkohol in feinen Krystallen heraus. Bei langsamerem Krystallisiren erhält man blendend weisse, feine Krystallnadeln. Es schmilzt bei 103° und erstarrt beim Erkalten sternförmig strahlig. Es siedet unzersetzt bei 325 bis 327° . In kochendem absoluten Alkohol löst es sich schwer, in kaltem gar nicht. Aether, namentlich kochender, löst mehr. Am besten wendet man zum Umkrystallisiren ein Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol an. Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 200° wird Chlorkalium und *essigsäures Pentachlorbenzyl* gebildet,



2) *Tetrachlortoluol-Bichlorid*, $\text{C}_6\text{HCl}_4 \cdot \text{CHCl}_2$ (4—2). Man leitet in siedendes 4—0 so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Es wird dadurch nicht alles 4—0 in 4—3 verwandelt, sondern man erhält ein Gemenge von 4—2 und 4—3, das man durch Fractioniren trennt. Weil die Siedepunkte beider Körper (305 — 306° und 316°) nahe an einander liegen, gelingt die Trennung derselben nicht ohne Mühe. Enthält 4—2 noch 4—3 beigemengt, so scheidet es beim Stehen Krystalle von 4—3 aus.

	Ber.	Gef.
Cl	71,3	70,6

Tetrachlortoluol-Bichlorid ist flüssig, hat bei 25° das spec. Gew. = 1,704 und siedet unzersetzt bei 305 — 306° . Mit Wasser auf 250° erhitzt, zerfällt es in Salzsäure und den *Aldehyd der Para-Tetrachlorbenzoësäure*:



Siedendes Tetrachlortoluol (4—0) absorbirte nur die zur Bildung von 4—2 erforderliche Menge Chlor. Wie wir aber eben anführten, erhält man trotzdem ein Gemenge von 4—2 und 4—3. Dass die Gegenwart des letzteren sich nicht von vornherein durch eine weitere Gewichtszunahme des Apparats bemerklich machte, erklärt sich durch die Bildung einiger Nebensubstanzen, welche ihre Entstehung offenbar der hohen Temperatur verdanken, bei welcher die Operation überhaupt vorgenommen werden muss. Als wir nämlich bei 295° siedendes 4—1 in dieser Weise der Wirkung des Chlors unterwarfen, beobachteten wir, dass beim Destilliren das Product schon unter 280° zu sieden anfangt. Neben den hoch siedenden 4—2 und 4—3 war also eine niedrig siedende Substanz entstanden. Durch wiederholtes Fractioniren sammelte sich dieser Antheil wesentlich zwischen 280—290°. Er war nicht sehr beträchtlich. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit *Krystalle* aus, die wir abpressten und analysirten. Sie entsprachen der Formel $C_7H_2Cl_6$.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_7	84	28,1	—	28,3
H_2	2	0,7	—	0,6
Cl_6	213	71,2	70,7	—
		<hr/>		
		299	100,0	

Demnach sind diese *Krystalle* isomer mit 4—2. Sie unterscheiden sich von letzterem durch den niedrigeren Siedepunkt und Schmelzpunkt (84°). Man könnte dadurch veranlasst werden, sie für das gleich näher zu beschreibende *Trichlortoluol-Trichlorid* (3—3) zu halten. Doch von diesem unterscheiden sie sich durch ihre Beständigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 300° blieben die *Krystalle* nämlich unverändert. Es war keine freie Salzsäure aufgetreten, und es hatte sich keine organische Säure gebildet. Demnach liegt hier wohl einer von den vielen Isomeriefällen vor, die sich von einer Nebenreihe der Toluolderivate ableiten.

4) *Trichlortoluol-Trichlorid*, $C_6H_2Cl_3 \cdot CCl_3$ (3—3). Man leitet in siedendes Trichlortoluol so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt und fractionirt. Die zwischen 294—302°

übergehenden Krystalle erstarren bald. Man presst die feste Masse, zur Entfernung von dem beigemengten Oele, zwischen Fliesspapier ab, reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

	Ber.	Gef.
Cl	71,2	70,8

Durch die Entfernung des niedrig siedenden beigemengten Oels erhebt sich der Siedepunkt des *reinen* 3—3 auf 307—308°.

Trichlortoluol-Trichlorid krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen, seideglänzenden, sehr feinen Nadeln, die oft eine Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll erreichen. Es schmilzt bei 82° und siedet unzersetzt bei 307—308°. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Mit Wasser auf 250° erhitzt, zerfällt es fast quantitativ in Salzsäure und *Para-Trichlorbenzoësäure*:



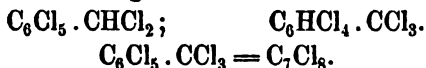
Auch gelegentlich der Darstellung von 3—3, aus 3—0, haben wir die Bildung einer geringen Menge eines Nebenproducts beobachtet. Beim Fractioniren des Rohproducts gingen nämlich die ersten Antheile schon bei 240—250° über und erstarrten sofort zum Brei. Die Krystalle wurden abgepresst, mit Ammoniak gewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. In absolutem Alkohol, selbst in kochendem, war dieser Körper sehr schwer löslich. Er löste sich leicht in Benzol und wurde aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol gefällt. Aus Benzol-Alkohol krystallisirte er in haarfeinen, weissen Nadeln. Schmelzpunkt = 139°. Durch Erhitzen mit Wasser auf 300° blieb der Körper unverändert.

	Ber.	Ber.	Gef.	
			1.	2.
C ₇	84	31,8	—	32,7
H ₃	3	1,1	—	1,3
Cl ₅	177,5	67,1	65,9	—
	<u>264,5</u>	<u>100,0</u>		

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht hier eher einem isomeren *Pentachlortoluol*.

IV. Isomere Heptachlortoluole.

Der Theorie nach kann es von der Form C_7HCl_7 nur zwei Isomere geben, und für das *Perchlortoluol*, C_7Cl_8 , bliebe natürlich nur eine Form übrig:



Wir haben in der That die beiden übrigen Repräsentanten des Heptachlortoluols erhalten, dagegen sind alle unsere Versuche, ein *Perchlortoluol* (Chlorkohlenstoff) darzustellen, völlig fruchtlos geblieben.

1) *Pentachlortoluol-Bichlorid*, $C_6Cl_5 \cdot CHCl_2$ (5—2). Es wurde bereits oben, gelegentlich der Darstellung von 5—1, bemerkt, dass aus leicht begreiflichen Gründen das Behandeln von 5—0 mit Chlor in der Siedhitze mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir mussten daher von vornherein darauf verzichten, 5—2 aus 5—0 zu bereiten und haben den gesuchten Körper aus 0—2 dargestellt. In mit Jod versetztes Toluol-Bichlorid ($C_6H_5 \cdot CHCl_2$) leitet man zunächst so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Durch wiederholtes Destilliren und Schütteln mit Natronlauge entfernt man *jede Spur Jod*, dann giebt man $SbCl_5$ hinzu und leitet aufs neue Chlor ein. Beim Destilliren der vom Antimon gehörig befreiten Masse ergab sich, dass nur wenig des gewünschten Körpers erhalten worden war. Es wurde deshalb das gesammte Chlorid mit dem 3—4fachen seines Gewichts an $SbCl_5$ versetzt und nach längerem Digeriren das überschüssige $SbCl_5$ abdestillirt. Wir erhielten nun eine ansehnliche Menge eines zwischen $310—340^\circ$ siedenden Destillats, welches, wie die specielle Untersuchung bewies, aus drei verschiedenen Körpern bestand.

Das rohe Destillat wurde so oft mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, als noch merkliche Mengen ausgezogen wurden. Hierdurch gingen 5—2 und 4—3 in Lösung, während der dritte Körper ungelöst zurückblieb. Die Menge dieses letzteren war ungefähr gleich der von 5—2, während von 4—3, das nur aus vorhergebildetem 4—2 bei der hohen Temperatur entstanden sein konnte, sehr wenig erhalten wurde.

Die in den Alkohol übergegangenen Chloride wurden vereinigt und destillirt. Das meiste ging zwischen 332—335°, wesentlich bei 334°, über. Es enthielt noch etwas 4—3 beigemischt, von dem es durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Erhitzen mit Wasser auf 300° befreit wurde.

	Ber.	Gef.
Cl	74,5	74,2

Pentachlortoluol-Bichlorid krystallisirt in blendend weissen, flachen, länglichen, dreieckig zugespitzten Blättchen, die sich schon äusserlich von den Krystallen des 4—3 scharf unterscheiden. Es schmilzt bei 109° und siedet unzersetzt bei 334°. In kaltem Weingeist löst es sich wenig, leichter in siedendem. Dass dem Körper die von uns angenommene rationelle Formel zukommt, können wir nur aus seiner Bildungsweise und dem Siedpunkte ableiten. Gegen Reagentien zeigt er eine grosse Beständigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser auf 300° bleibt er völlig unverändert. Es giebt dies ein einfaches Mittel ab, ihn von Spuren von beigemisctem 4—3 zu trennen, denn letzteres wird hierbei in HCl und *Para-Tetrachlorbenzoesäure* gespalten. Ist 5—2 noch mit 4—3 gemischt, so zeigt es einen niedrigeren Schmelzpunkt. Als wir ein solches Chlorid mit Wasser auf 300° erhitzen, wurde freie Salzsäure gebildet, und durch Ammoniak konnte eine geringe Menge einer organischen Säure ausgezogen werden. Zugleich war der Schmelzpunkt des unveränderten Chlorids erhöht.

2) *Tetrachlortoluol-Trichlorid*, $C_6HCl_4 \cdot CCl_3$ (4—3). Es ist schon früher angeführt worden, dass man diesen Körper neben 4—2 erhält beim Behandeln von 4—0 mit Chlor in der Siedhitze. Derselbe bildet sich in geringer Menge beim Destilliren von 3—3 mit $SbCl_5$ und als Nebenproduct bei der Darstellung von 5—2. Am geeignetsten ist seine Darstellung aus 4—0. Da 4—2 flüssig, 4—3 aber fest ist, so hat wohl die Reindarstellung des ersteren einige Schwierigkeit, nicht aber die des letzteren. Das bei 310—320° übergehende Chlorid erstarrt nach einiger Zeit zum Krystallbrei, den man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

	Ber.	Gef.
Cl	74,5	74,1

Tetrachlortoluol-Trichlorid krystallisirt bei raschem Erkalten in feinen, kurzen Nadeln, bei langsamem in blendend weissen Blättchen. Es schmilzt bei 104° und siedet unzer setzt bei 316°. Beim Erhitzen mit Brom über 200° bleibt es unverändert. Durch Erhitzen mit Wasser auf 270° wird es langsam zersetzt in Salzsäure und *Para-Tetrachlorbenzoësäure*:



Beim Destilliren mit $SbCl_5$ bleibt 4—3 unverändert.

3) *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6 . Für die Darstellung eines *Perchlortoluols*, C_7Cl_8 , schien uns zunächst das Behandeln von 3—3 mit überschüssigem $SbCl_5$ der einfachste Weg zu sein. Als wir aber den Versuch ausführten, erhielten wir statt des gewünschten Körpers nur *Perchlorbenzol*. Und stets *dieser* Körper war es, der sich bildete, als wir die Versuche zur Darstellung des Chlorkohlenstoffs, C_7Cl_8 , in der mannigfachen Weise variirten.

Destillirt man 3—3 mit dem 7—8fachen seines Gewichts an $SbCl_5$, so lässt sich aus den zuletzt übergehenden Antheilen leicht Chlorbenzol gewinnen. Das vom Antimon durch Behandeln mit HCl möglichst befreite Product wird wiederholt mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, um das beigemengte 4—3 zu entfernen. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um, oder löst in Benzol und fällt mit absolutem Alkohol.

In gleicher Weise entsteht Perchlorbenzol durch Destilliren von 5—1 mit $SbCl_5$. Endlich bildet sich dieser Körper auch durch Erhitzen von 4—3 oder 5—2 mit $SbCl_5$ auf 280° im zugeschmolzenen Rohr.

Ber.		Gef.						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_6	72	25,3	—	—	25,4	—	—	—
Cl_6	213	74,7	74,5	74,4	(H = 0,4)	75,1	74,8	74,8
	285	100,0						74,9

Perchlorbenzol krystallisirt aus Benzol-Alkohol in blendend weissen, seideglänzenden langen Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der Benzollösung bilden sich längere und dickere Krystalle. Es schmilzt bei 221° und siedet ganz constant und vollkommen unzer setzt bei 310°. In siedendem

Alkohol ist es sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht. Es löst sich leichter in Benzol, namentlich in kochendem. In Aether ist es schwer löslich. Gegen Reagentien zeigt es eine grosse Beständigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser auf 280°, oder mit Brom, oder mit SbCl_5 , bleibt es vollkommen unverändert.

Wie die Analyse zeigt, ist die Zusammensetzung des Perchlorbenzols von der des siebenfach gechlorten Toluols so gut wie gar nicht verschieden.

	Ber.	
	C_6Cl_6	C_7HCl_7
C	25,3	25,2
Cl	74,7	74,5
H	—	0,3
	100,0	100,0

Und wirklich glaubten wir anfangs *), eine dritte Form des Heptachlortoluols unter Händen zu haben. Eine eingehende vergleichende Untersuchung unseres Körpers mit dem nach Hugo Müller's Verfahren **) dargestellten *Perchlorbenzol* ergab eine absolute Identität beider. H. Müller giebt den Schmelzpunkt 220°, Jungfleisch ***) den Schmelzpunkt 226° und den Siedpunkt 326°. Da aber letztere beiden Angaben *corrigirte* Temperaturen sind, so darf die Differenz mit unseren directen Beobachtungen nicht auffallen. Für unser Instrument corrigirt, verwandeln sich unsere Zahlen in 227,6° und 322,2°. Bei so hohen Temperaturen werden die Thermometerangaben sehr unsicher, und wir haben es daher vorgezogen, das von uns direct dargestellte Perchlorbenzol mit demselben Thermometer und in denselben Gefässen zu vergleichen. Wir fanden genau denselben Siede- und Schmelzpunkt, genau dieselbe Krystallform und dieselbe Löslichkeit.

- I. 20 C.C. einer bei 16,5° gesättigten Lösung von Perchlorbenzol in Schwefelkohlenstoff hinterliessen beim Verdunsten 0,406 Grm. Substanz.

*) Zeitschr. f. Chem. 1869, p. 75.

**) Jahresber. f. Chem. f. 1864, p. 523.

***) Ann. de chim. et phys. [4] 15, 332.

II. 20 C.C. einer eben solchen Lösung von aus Toluöl erhaltener Substanz hinterliessen 0,403 Grm.

Die Identität beider Körper ist somit zweifellos.

Es ergiebt sich somit als schliessliches Resultat unserer Beobachtungen, dass ein Chlorkohlenstoff von der Formel C_7Cl_8 nicht zu existiren vermag. Bei allen Versuchen in den Chlortoluolen das letzte Wasserstoffatom zu substituiren, tritt ein Zerfallen des Toluolmoleküls ein, und man erhält nur ein Benzolderivat. Dieses eigenthümliche Verhalten ist nicht auf das Toluol beschränkt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim *Xylol*.

Herr N. Tawildarow, mit der Darstellung der höheren Chlorderivate des Xylols beschäftigt, liess auf mit Jod versetztes Xylol so lange Chlor einwirken, als noch eine Absorption erfolgte. Das gewaschene und durch mehrfache Destillation von allen Spuren Jod möglichst befreite Rohproduct wurde hierauf mit $SbCl_5$ versetzt und unter Erwärmen so lange Chlor eingeleitet, als noch Absorption erfolgte. Dann wurde destillirt und das über 300° Siedende besonders aufgefangen. Diesen Antheil befreite man zunächst durch HCl von Antimon, kochte wiederholt mit 80procentigem Alkohol aus und erhielt endlich einen in Alkohol schwer löslichen Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisirt, reichliche Mengen reines *Perchlorbenzol* lieferte.

	Ber.	Gef.
Cl	74,7	74,3

20 C.C. einer bei 13° gesättigten Lösung Schwefelkohlenstoff hinterliessen 0,398 Grm. Rückstand.

Es erübrigt noch mitzutheilen, dass der Körper genau denselben Schmelz- und Siedpunkt, sowie dieselbe Krystallform zeigte, wie die von uns aus Benzol und Toluol dargestellten Präparate.

Am Schlusse dieser ausgedehnten Arbeit angelangt, geben wir nachstehend eine tabellarische Uebersicht der von uns dargestellten Chlorderivate des Toluols. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlenangaben nöthigen uns jedoch zu folgenden Vorbemerkungen. Sämmtliche von uns herrührenden Temperaturangaben sind *nicht corrigirt*. Ihr einziger Werth

Die Chlorderivate des Toluols.

0-0 (Toluol ¹⁾ Siedepunkt = 110,3° Spec. Gew. = 0,8824 (0°)	0-1 ²⁾ Siedepunkt = 176° Spec. Gew. = 1,117 (0°)	0-2 Siedepunkt = 205° Spec. Gew. = 1,2557 ³⁾ (14°)	0-3 Siedepunkt = 214° Spec. Gew. = 1,380 (14° ⁴⁾)
1-0 Siedepunkt = 157° Spec. Gew. = 1,080 (14° ⁵⁾)	1-1 Siedepunkt = 214° Spec. Gew. = 1,297 (22°)	1-2 Siedepunkt = 234°	1-3 1) <i>p</i> (1-3) Siedepunkt = 245° Spec. Gew. = 1,495 ⁶⁾ (14°) 2) <i>m</i> (1-3) Siedepunkt = 260° ⁷⁾ Schmelzpunkt = 30° 3) <i>n</i> (1-3) Siedepunkt = 235°
2-0 Siedepunkt = 196° Spec. Gew. = 1,234 (21°)	2-1 Siedepunkt = 241°	2-2 Siedepunkt = 257° Spec. Gew. = 1,518 (22°)	2-3 Siedepunkt = 273° Spec. Gew. = 1,587 (21°)
3-0 Siedepunkt = 235° Schmelzpunkt = 76°	3-1 Siedepunkt = 273° Spec. Gew. = 1,547 (23°)	3-2 Siedepunkt = 281° Spec. Gew. = 1,607 (22°)	3-3 Siedepunkt = 307-308° Schmelzpunkt = 82°
4-0 Siedepunkt = 271° Schmelzpunkt = 91-92°	4-1 Siedepunkt = 296° Spec. Gew. = 1,634 (25°)	4-2 Siedepunkt = 305-306° Spec. Gew. = 1,704 (25°)	4-3 Siedepunkt = 316° Schmelzpunkt = 104°
5-0 Siedepunkt = 301° Schmelzpunkt = 218°	5-1 Siedepunkt = 326° Schmelzpunkt = 103°	5-2 Siedepunkt = 334° Schmelzpunkt = 109°	

1) Warren, Zeitschr. f. Chem. 1865, p. 666. — 2) Cannizzaro, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96, 246. — 3) Limprieh, dasselbst 139, 317. — 4) Limprieh, dasselbst 139, 323. — 5) Limprieh, dasselbst 139, 306. — 6) Limprieh, dasselbst 139, 326. — 7) Kolbe und Lautemann, dasselbst 115, 195. — 8) Carius und Kämmere, dasselbst 131, 158.

liegt darin, dass sie sämmtlich mit demselben Thermometer und unter möglichst identischen Verhältnissen beobachtet worden sind. Trotzdem dürfen wir nicht verschweigen, dass unsere eigenen Beobachtungen nicht jedes Mal mit den in der Tabelle enthaltenen Angaben genau übereinstimmten. Mehrfach zeigten die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Körper, obwohl stets constant siedend, doch Differenzen von mehreren Graden in den Schmelz- und namentlich häufig in den Siedepunkten. Abgesehen von dem vielleicht verschiedenen Grade der Reinheit, sind hier doch Umstände, wie Menge des Materials, Form der Retorten und dgl., von Einfluss. Wir haben in der Tabelle nur solche Zahlen aufgenommen, welche uns am zuverlässigsten schienen.

Es ist leicht einzusehen, dass mit obiger Uebersicht die Chlorderivate des Toluols nicht erschöpft sind. Da es dreierlei Chlorbenzoësäuren giebt, so muss es auch dreierlei Chlortoluole, $C_6H_4Cl.CH_3$, geben. Und wirklich sind die denselben entsprechenden Trichloride, $C_6H_4Cl.CCl_3$, alle drei bereits dargestellt (s. d. Tabelle). Jedes Chlortoluol wird also seinerseits der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Chlorderivaten, und es muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben festzustellen, bei welchen Gliedern der Reihe etwa die Isomerie verschwindet. Versuche zur Darstellung der isomeren Chloride 1—0 haben wir bereits begonnen.

XXXII.

Chemische Mittheilungen.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, Nov. 1869, p. 791.)

1) Zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe.

In der kürzlich veröffentlichten Fortsetzung*) meiner Studien über die Senföle habe ich erwähnt, dass mich die Untersuchung der Einwirkung des Jods auf das Diphenyl-

*) Dies. Journ. 108, 129.

sulfocarbamid zu einer einfacheren Auffassung des von den Herren Merz und Weith entdeckten sogenannten *Tricarbohexanilids* geführt habe. Zu dieser Auffassung, welche das Tricarbohexanilid als *triphenylirtes Guanidin* bezeichnet, bekennen sich nunmehr auch die Herren Merz und Weith*), wie ich aus einer seit Veröffentlichung meiner Arbeit erschienenen Abhandlung über diesen Gegenstand ersehe, so dass die Frage über die Natur des in Rede stehenden Körpers zu einem befriedigenden Abschluss gelangt ist.

Die elegante Methode für die Darstellung der substituirten Guanidine, zu welcher die Erkenntniss der wahren Natur des obengenannten Körpers mich alsbald geführt hat, und welche einfach darin besteht, die Entschwefelung eines Harnstoffs in Gegenwart eines Ammoniaks vorzunehmen, ist Veranlassung gewesen, eine ganze Reihe von Körpern darzustellen, welche der Guanidingruppe angehören. Ueber diese Körper, welche sich zumal von dem Anilin und seinen Homologen ableiten, habe ich früher theilweise wenigstens berichtet**). Es schien indessen von Interesse, auch die geschwefelten Harnstoffabkömmlinge der gewöhnlichen Alkohole mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und ich habe deshalb die Entschwefelungsproducte der methylirten und äthylirten Sulfoharnstoffe studirt, deren Darstellung und Eigenschaften in einer früheren Abhandlung beschrieben sind***). Diese Studien haben zu mehrfachen neuen Ergebnissen geführt, von denen ich schon heute einige mittheilen will.

Entschwefelung der Aethylsulfoharnstoffe. Ich habe sowohl die Entschwefelungsproducte des monoäthylirten, als auch des diäthylirten Sulfoharnstoffs untersucht. Weil das Verhalten des letzteren das einfachere ist, will ich es zuerst beschreiben.

Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs. Dieser Harnstoff, den man mit grosser Leichtigkeit durch die Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföl erhält, entschwefelt sich nur

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. V, p. 583.

***) Dies. Journ. 108, 133.

****) Dies. Journ. 104, 75 resp. 80.

langsam. Bleioxyd ist ohne Wirkung auf die Lösung des Körpers in Wasser oder Alkohol, selbst bei der Siedhitze. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd entfernt den Schwefel aus der siedenden Flüssigkeit. Wird die, von dem Quecksilbersulfid abfiltrirte, vollkommen neutrale Lösung verdampft, so bleibt ein kaum gefärbter Syrup zurück, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt stellten sie lange, farblose, biegsame Nadeln dar, mit allen Eigenschaften, welche Herr Würtz dem Diäthylharnstoff zuschreibt. Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden; der Schmelzpunkt des aus Cyansäure-Aether und Aethylamin dargestellten Körpers wird zu 106° angegeben. Zum Ueberflusse wurde noch die Verbrennung ausgeführt; ihr Ergebniss entsprach genau der Formel:



Die Reaction war also in der Aethylreihe genau so verlaufen, wie ich sie vor vielen Jahren für die diphenylirte Verbindung angegeben habe: dem Schwefel war Sauerstoff substituirt worden.

Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Aethylamin. Der Versuch hat genau zu dem Ergebnisse geführt, welches die Theorie im Voraus bezeichnete. Die Entschwefelung wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung mittelst Quecksilberoxyds bewerkstelligt. Nach dem Abdestilliren des überschüssig angewendeten Aethylamins und Abfiltriren des Quecksilbersulfids bleibt eine stark alkalische Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen an der Luft durch Kohlensäure-Anziehung krystallinisch erstarrt.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt lieferte der alkoholische Rückstand ein schön krystallisirtes Platinsalz; ebenso mit Goldchlorid ein Goldsalz.

Das in Platten krystallisirende, in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, bei 100° getrocknete Platinsalz gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel des triäthylirten Guanidinplatinchlorids,



übereinstimmen. Die Reaction war also in demselben Sinne verlaufen, wie die Entschwefelung des Diphenylsulfocarbamids in Gegenwart von Anilin.



Das triäthylirte Guanidin, welches sich auf dem angegebenen Wege bildet, hat die grösste Aehnlichkeit mit dem äthylsubstituirten Guanidin, welches ich vor mehreren Jahren *) bei der Behandlung des cyanursauen Aethyläthers mit Natriumäthylat erhalten habe, ebenso mit dem Körper, welchen man, wie ich vor kurzem gefunden habe, durch die Einwirkung des Aethylamins auf Chlorpikrin gewinnt.

Ich nehme aber gleichwohl im Augenblicke Anstand, die drei in so verschiedenen Reactionen entstandenen Körper für identisch zu erklären; ich beabsichtige auf diese Frage zurückzukommen.

Entschwefelung des Diäthylsulfoharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak. Nach dem einfachen Erfolge des im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Versuchs durfte bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Diäthylsulfoharnstoff die Bildung eines diäthylirten Guanidins erwartet werden. Die Reaction verläuft aber nicht ganz so einfach. Es stellen sich hier, offenbar in Folge der Einwirkung des Ammoniaks selbst auf den diäthylirten Sulfoharnstoff, secundäre Umsetzungen ein, welche die in diesem Prozesse auftretenden Erscheinungen trüben. Noch ist es mir nicht gelungen, die verschiedenen, neben einander sich vollendenden Umbildungen mit befriedigender Schärfe zu entwirren.

Entschwefelung des Monoäthylsulfoharnstoffs. Der Monoäthylsulfoharnstoff entsteht mit grosser Leichtigkeit bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Ammoniak auf Aethylsenföl. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Zusammenreffen der beiden Componenten. Wenn der Geruch nach Aethylsenföl verschwunden ist, so wird die Flüssigkeit verdampft. Der Sulfoharnstoff bleibt als krystallinische Masse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, ziem-

*) Dies. Journ. 98, 86.

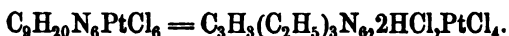
lich löslichen Nadeln erhalten wird. Diese Nadeln schmelzen bei 106° *).

Der Monoäthylsulfoharnstoff wird ebenso leicht in wässriger als alkoholischer Lösung, sowohl durch Bleioxyd, als auch durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Verdampft man die schwefelfreie Lösung auf dem Wasserbade, so bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, welche nach einiger Zeit zu einem Haufwerk weisser verfilzter Krystalle von stark alkalischer Reaction erstarrt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der alkalisch reagirende Körper nicht das directe, aus der Entschwefelung hervorgehende Product ist. Zum Oefteren zeigt die Flüssigkeit, zumal wenn sie verdünnt ist, unmittelbar nach dem Entschwefeln entweder gar keine oder eine nur äusserst schwache alkalische Reaction. Nach dem Abdampfen zur Trockne, namentlich nach längerem Verweilen des rückständigen Syrups auf dem Wasserbade, macht sich die Alkalinität in ihrer vollen Intensität geltend. Die weissen Krystalle, obwohl sehr löslich, lassen sich sowohl aus Wasser als aus Alkohol umkrystallisiren.

Die kalte Lösung derselben in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure lieferte auf Zusatz von Platinchlorid ein wawellitartig krystallisirendes Platinsalz. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol; es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, aber nicht ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Gewöhnlich sind dem umkrystallisirten Salze schon kleine Oktaëder von Platinsalmiak beigemischt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel:



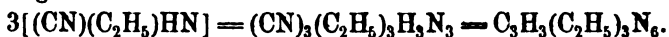
Die Bildung der in diesem Platinsalze vorhandenen Base erklärt sich ohne Schwierigkeit. Ohne Zweifel entsteht durch

*) Vor dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt dieser Körper schon unter 100° . Unvollkommener Reinheit schreibe ich es zu, dass ich den Schmelzpunkt des Monoäthylsulfoharnstoffs früher, als mir eine äusserst geringe Menge dieses Körpers zur Verfügung stand, zu 87° angegeben habe.

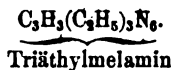
Entschwefelung des Monoäthylsulfoharnstoffs zunächst Aethylcyanamid:



3 Mol. Aethylcyanamid treten alsdann zu der neuen zweisäurigen Base zusammen:



Der Körper kann, dem Melamin an die Seite gestellt, als ein triäthylirtes Melamin aufgefasst werden.



Der monoäthylirte Sulfoharnstoff verhält sich also bei der Entschwefelung wesentlich anders als der diäthylirte. Während letzterer diäthylirten Harnstoff liefert, indem Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht wird, spaltet sich von dem ersteren 1 Mol. Schwefelwasserstoff ab, indem eine Cyanverbindung entsteht. Der monoäthylirte verhält sich also wie der monoallylirte Harnstoff, das Thiosinnamin, welches wie aus Herrn Will's schönen Untersuchungen*), die mir bei dieser Arbeit gar oft als Anhaltspunkt gedient haben, bekannt ist, unter Schwefelwasserstoffaustritt in Sinnamin übergeht.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Sinnamins haben sich Schwierigkeiten ergeben, und Will hat deshalb, indem er der von ihm beobachteten Reaction den einfachsten Ausdruck lieh, das Sinnamin mit der Formel



als Cyanallylamin angesprochen. Die oben mitgetheilten Beobachtungen lassen indessen auch das Sinnamin als ein höher gegliedertes Polyamin erscheinen. Einige Versuche, welche ich über die Entschwefelung des Thiosinnamins angestellt habe, die aber noch nicht abgeschlossen sind, machen es wahrscheinlich, dass das Sinnamin in der That als ein triallylirtes Melamin aufzufassen ist.

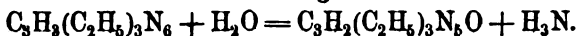
Ich habe bereits angeführt, dass sich das triäthylirte Melamin mit Leichtigkeit zerlegt. Längere Berührung mit kalter Chlorwasserstoffsäure, kurzes Aufsieden mit derselben ist hinreichend, um eine vollständige Umbildung des Körpers

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, 1.

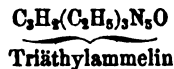
zu bedingen. Die Lösung enthält nunmehr reichliche Mengen Salmiak und das Chlorhydrat einer neuen Base, welche ein von dem des triäthylirten Melamins ganz verschiedenes Platinsalz bildet. Um das Ammoniak zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein in prachtvollen vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliches Platinsalz lieferte. Die Zusammensetzung dieses Salzes, welches eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung verträgt, wird durch die Formel



ausgedrückt. Die Bildung der in ihm enthaltenen Base ist mithin in der einfachen Gleichung



gegeben, und der sauerstoffhaltige Körper, der hier entstanden ist, lässt sich als triäthylirtes Ammelin auffassen.



Durch Behandlung mit Basen und Säuren erleidet das triäthylirte Ammelin weitere Veränderungen. Gern hätte ich diese verführerischen Metamorphosen weiter verfolgt, allein die Nothwendigkeit, neues Material zu beschaffen, hat mich vor der Hand gezwungen, auf diese angenehme Beschäftigung zu verzichten. Es sei mir indessen gestattet, schon heute kurz anzudeuten, in welcher Weise die Umbildung des Triäthylammelins aller Wahrscheinlichkeit nach verlaufen wird. Man kann kaum bezweifeln, dass auch das Triäthylammelin von neuem 1 Wassermolekül fixiren wird, um unter Ammoniakabspaltung in Triäthylammelid überzugehen, welches sich schliesslich unter ähnlichen Umbildungserscheinungen in Cyanursäure-Aethyläther verwandeln wird, dessen Abbau bis zu den letzten Spaltungsproducten Aethylamin und Kohlensäure bekannt ist:

Die Reihe der Metamorphosen, welche das Triäthylmelamin, genau entsprechend dem normalen Melamin, in voll-

endeter Symmetrie durchlaufen wird, ist in folgenden Gleichungen angedeutet.

Triäthylmelamin	$C_3H_3(C_2H_5)_3N_6 + H_2O = H_3N + C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$	Triäthylammelin
Triäthylammelin	$C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O + H_2O = H_3N + C_3H(C_2H_5)_3N_4O_2$	Triäthylammelid
Triäthylammelid	$C_3H(C_2H_5)_3N_4O_2 + H_2O = H_3N + C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	Cyanura-Aether
Cyanura-Aether	$C_3(C_2H_5)_3N_3O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	Triäthylbiuret
Triäthylbiuret	$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2 + H_2O = CO_2 + CH_4(C_2H_5)_3N_3O$	Triäthylguanidin
Triäthylguanidin	$CH_4(C_2H_5)_3N_3O + H_2O = CO_2 + H_5(C_2H_5)_3N_3$	3 Mol. Äthylamin.

Der einzig noch hypothetische Körper, welcher in diesem Diagramm figurirt, ist in der That das triäthylirte Ammelid, auf dessen Entdeckung ich bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen mit Sicherheit rechne.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass ich hier mit dem Namen *Ammelid* den Körper



bezeichne. Bekanntlich glaubte Gerhardt als solchen die von Liebig aus dem Ammelin erhaltene und Ammelid genannte Verbindung ansprechen zu dürfen. Liebig hat indessen darauf hingewiesen, dass die Zusammensetzung des von ihm dargestellten Products die oben angeführte Auffassung nicht zulässt. Es ist gleichwohl nicht unwahrscheinlich, dass sich unter geeignet gewählten Bedingungen ein Körper,



aus dem Ammelid wird darstellen lassen. Jedenfalls ist eine Verbindung von dieser Formel, nämlich die aus dem Harnstoff dargestellte *Melanurensäure*, den Chemikern bekannt.

Ich habe in der Hoffnung, *Monoäthylguanidin* zu erhalten, den Monoäthylsulfoharnstoff in Gegenwart von Ammoniak entschwefelt. Das Ergebniss des Versuchs hat indessen meinen Erwartungen nicht entsprochen; es entsteht auch in diesem Falle Triäthylmelamin.

Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs. Angesichts des eigenthümlichen Verhaltens des Monoäthylsulfoharnstoffs

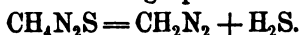
unter dem Einfluss entschwefelnder Agentien, schien es von Interesse, auch den normalen Sulfoharnstoff, welcher Anfangs dieses Jahres von Herrn E. Reynolds *) entdeckt worden ist, mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Hr. Reynolds giebt an, durch Entschwefelung seines Sulfoharnstoffs mit Silberoxyd den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Harnstoff erhalten zu haben, allein er begnügt sich, diese Behauptung auf einige qualitative Reactionen zu stützen, die, wie er sie beschreibt, allerdings mit denen des Harnstoffs *par excellence* zusammenfallen. Der Körper, der sich durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs erzeugt, ist gleichwohl kein Harnstoff. Ich habe den Versuch mit Silberoxyd, den Hr. Reynolds beschreibt, genau in derselben Weise wiederholt, ich habe den Sulfoharnstoff mit Bleioxyd und mit Quecksilberoxyd entschwefelt, allein niemals bin ich im Stande gewesen, auch nur eine Spur von Harnstoff nachzuweisen.

Wird die Lösung des Sulfoharnstoffs mit Silber-, Blei- oder Quecksilberoxyd bis zur völligen Entschwefelung im Wasserbade digerirt und die von den Metallsulfiden abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, so schiessen beim Erkalten blendend weisse Prismen oder vierseitige Tafeln an, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser im Zustande vollkommener Reinheit enthält. Die Lösung dieser Krystalle giebt allerdings mit salpetersaurem Quecksilber eine weisse Fällung, die von Kochsalzlösung gelöst wird; allein die Krystalle unterscheiden sich in vielen Beziehungen vom Harnstoff.

Die Analyse derselben führte zu der Formel des Cyanamids,



für die ich nach dem Verhalten, welches der monoäthylirte Sulfoharnstoff gezeigt hatte, in der That vorbereitet war. Es hatte sich also von dem Moleküle des Sulfoharnstoffs einfach 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten.



Allein die erhaltenen Krystalle waren kein Cyanamid,

*) Dies. Journ. 107, 103.

von dem sie sich alsbald durch ihre geringere Löslichkeit unterschieden. Sie waren aber auch kein Cyanuramid oder Melamin, wie man nach dem bei der Untersuchung des monoäthylirten Sulfoharnstoffs gewonnenen Resultate wohl hätte erwarten können. Das Melamin ist viel weniger löslich als die bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs auftretenden Krystalle. Allein es ist noch ein zwischen dem Cyanamid und dem Melamin in der Mitte stehender Körper, das *Dicyandiamid*, bekannt, welches ursprünglich von Hrn. Strecker beobachtet, später von Hrn. J. Haag*) eingehender studirt worden ist. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften der von mir erhaltenen Krystalle mit denen des Dicyandiamids, wie sie Hr. Haag beschreibt, lässt keinen Zweifel, dass das krystallinische Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs in der That aus Dicyandiamid besteht. Schon die Schmelzpunktsbestimmung und die Analyse einer schön krystallisirten Silberverbindung lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Nach Haag's Angabe schmilzt das Dicyandiamid bei 205°; die aus dem Sulfoharnstoff dargestellte Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 204°. Mit salpetersaurem Silber bildet das Dicyandiamid eine in langen Nadeln krystallisirende in heissem Wasser leicht, in Salpetersäure schwer lösliche Verbindung von der Formel,



Eine Verbindung von genau denselben Eigenschaften und genau derselben Zusammensetzung bildet auch das Entschwefelungsproduct des Sulfoharnstoffs. Die Analyse wurde sowohl mit dem durch Quecksilberoxyd als auch mit einer durch Silberoxyd erhaltenen Verbindung angestellt. Schliesslich ist auch noch die merkwürdige von Haag beschriebene Umbildung des Dicyandiamids unter dem Einflusse von Säuren an den aus dem Sulfoharnstoff erhaltenen Krystallen beobachtet worden. Eine Lösung dieser Krystalle in Chlorwasserstoffsäure lieferte beim Abdampfen grosse Tafeln von chlorwasserstoffsäurem *Dicyandiamidin*, aus welchem auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung sich ein krystalli-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 122, 22.

nisches Platinsalz ausschied. Aus siedendem Wasser krystallisirt dieses Salz in büschelförmig vereinigten Nadeln von der Zusammensetzung:



Die angeführten Beobachtungen dürften hinreichen, den aus dem normalen Sulfoharnstoff durch Entschwefelung erhaltenen Körper mit dem aus dem Cyanamid durch Polymerisation entstandenen Dicyandiamid zu identificiren.

Nachdem ich gefunden hatte, dass sich der Monoäthylharnstoff auch bei Gegenwart von Ammoniak in Triäthylmelamin verwandelt, war nur geringe Aussicht vorhanden, dass der normale Schwefelharnstoff, wie ich früher gehofft hatte, bei der Entschwefelung im Beisein von Ammoniak in Guanidin übergehen werde. Ich habe den Versuch gleichwohl angestellt, indessen in der That nichts anderes als Dicyandiamid erhalten, welches durch eine Vergleichung der Eigenschaften und durch eine Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Untersuchung der Producte, welche sich bei der Entschwefelung des normalen Sulfoharnstoffs in Gegenwart von substituirten Ammoniaken bilden, noch nicht zu einem endgültigen Abschluss gekommen ist.

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche bin ich von den Herren R. Bensemann und Fr. Hombrock mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt worden.

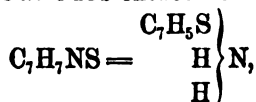
2) Ueber die Einwirkung des Jods auf das Thiobenzamid.

Das Studium der Umsetzung des Diphenylsulfocarbamids unter dem Einflusse des Jods, über welche ich schon früher Mittheilung gemacht habe *), ist Veranlassung gewesen, einige andere Schwefelverbindungen nach derselben Richtung hin zu erforschen. Im Allgemeinen sind diese Untersuchungen nicht so ergiebig ausgefallen, als ich gehofft hatte, sie haben

*) Dies. Journ. 108, 129.

gleichwohl zu einigen Beobachtungen geführt, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

Wird ein Schwefelwasserstoffstrom in eine ammoniakalische Alkohollösung von Benzonnitril geleitet, so scheiden sich bekanntlich nach Verlauf einiger Stunden schöne gelbe Nadeln, das von Hrn. Cahours entdeckte *Thiobenzamid*,



aus der Flüssigkeit ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten werden.

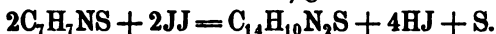
Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung dieses Körpers in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung, so wird letztere alsbald unter Ausscheidung von Schwefel entfärbt. Hat man mit dem Zusatz von Jodlösung fortgefahren, bis sich selbst nach kurzem Aufkochen freies Jod durch Stärkekleister nachweisen lässt, so erstarrt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit beim Eingiessen von Wasser zu einem Brei weisser verfilzter Nadeln, welche sich durch Waschen mit kaltem Wasser leicht von anhängender Jodwasserstoffsäure befreien lassen.

- Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man den Körper völlig rein. In diesem Zustande stellt er lange, glänzende, schneeweisse Nadeln dar, welche bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung destilliren. Auch in Aether, Chloroform und Benzol löst sich die Verbindung auf. Ich habe dieselbe im Anfange für schwefelfrei gehalten. Man kann die alkoholische Lösung derselben stundenlang in Gegenwart fixer Alkalien mit einem Bleisalze zum Sieden erhitzen, ohne dass sich Bleisulfid bildet. Erst nach mehrtägigem Kochen mit alkoholischer Natronlauge tritt der Schwefel in der Form von Natriumsulfid, und, wie es scheint, Natriumhyposulfid aus. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure von mässiger Concentration bleibt der Schwefelgehalt des Körpers unverändert. Die Schwefelbestimmung bietet aber keine Schwierigkeiten, wenn man den Dampf der Verbindung über ein glühendes Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat leitet.

Die sorgfältige Analyse der neuen Krystalle führt zu der Formel:



sie sind mithin aus 2 Mol. des Thiobenzamids entstanden, von denen sich 1 At. Schwefel und 4 At. Wasserstoff, letztere in der Form von Jodwasserstoffsäure, getrennt haben.



Wie das Jod wirkt auch das Chlor, das Brom und mässig verdünnt auch die Salpetersäure auf das Thiobenzamid; indessen sind diese Agentien für die Darstellung der neuen Verbindung nicht zu empfehlen, weil deren Wirkung leicht zu weit geht, die Bildung chlorirter, bromirter und nitrirter Producte veranlassend, welche sich der normalen Verbindung beimischen. In der That hat bereits Hr. Richard Dunklenberg, der sich während des verflossenen Sommers im hiesigen Laboratorium mit dem Studium des Thiobenzamids beschäftigte, den neuen schwefelhaltigen Körper in Händen gehabt, allein, da er sich zur Darstellung des Broms bediente, so wurde der Körper minder rein erhalten, und die Interpretation der Reaction wollte damals nicht gelingen.

Was nun die Constitution des neuen Körpers anlangt, so kann man sich denselben als aus 2 Mol. Benzonitril bestehend denken, welche direct durch Schwefel zusammengehalten werden. Es lassen sich über die Anordnung der Atome in dem Molekül verschiedene Ansichten aufstellen; wahrscheinlich hängen die ausserhalb der Phenylgruppe befindlichen Kohlenstoffatome durch Schwefel zusammen, und es findet alsdann auch Bindung zwischen den Stickstoffatomen statt. Letztere Auffassung wird durch das weiter unten anzuführende Verhalten der Krystalle unter dem Einfluss des Wasserstoffs in *conditione nascendi* bekräftigt. Ich will aber auf diese Frage hier nicht näher eingehen, da mir die beabsichtigte Verwerthung der beschriebenen Reaction in einigen anderen Reihen weitere experimentale Grundlagen für eine gewinnverheissende Erörterung der Frage zu liefern verspricht. Aus demselben Grunde unterlasse ich es auch, schon jetzt für die schwefelhaltige Verbindung einen Namen vorzuschlagen.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität der

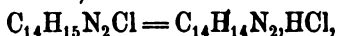
neuen Verbindung. Man kann sie mit Chlorwasserstoffsäure, mit verdünnter Salzsäure, ja mit mässig concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre längere Zeit auf 150° erhitzen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen auf; Wasserzusatz scheidet sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Etwas leichter zersetzt sich die Verbindung durch die Alkalien, obwohl auch hier, wie bereits bemerkt, tagelanges Kochen nothwendig ist. Unter langsamer Ammoniakentwicklung wird Benzoësäure zurückgebildet. Offenbar trennt sich in diesem Falle von dem Moleküle zunächst der Schwefel, welcher von dem Alkali in bekannter Weise gelöst wird; das sich gleichzeitig abspaltende Benzonitril liefert Ammoniak und Benzoësäure. Ich habe die hier auftretende Säure, welche sich schon an der Schwerlöslichkeit des gebildeten Natronsalzes als Benzoësäure zu erkennen giebt, überdies durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie durch die Analyse des Silbersalzes identificirt.

Eine ganz interessante Verwandlung erfährt der Schwefelkörper durch die Einwirkung des Wasserstoffs im *statu nascendi*. Ich habe bereits früher*) darauf aufmerksam gemacht, wie viel leichter die Thioamide in die entsprechenden Aminbasen übergehen, als die Nitrile. Diese Erfahrung hat sich auch wieder bei dem neuen Körper bewahrheitet. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit Zink und Salzsäure, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff in Strömen. Nach 10 bis 12 Stunden erkennt man aus dem Umstande, dass Zusatz von Wasser zu der Alkohollösung keine Fällung mehr bewirkt, die totale Zersetzung der schwefelhaltigen Verbindung. Sammlung und Reindarstellung des neugebildeten Products gelingt leicht auf dem schon zu öfterem eingeschlagenen Wege; Zusatz von Alkali bis der zunächst gebildete Niederschlag von Zinkhydroxyd sich gelöst hat, liefert die Base in einer obenauf schwimmenden Alkoholschicht. Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurtückbleibende, fixes Alkali enthaltende Base, wird in Aether aufge-

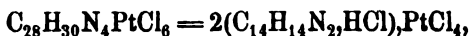
*) Dies. Journ. 105, 257.

nommen und demselben durch Chlorwasserstoffsäure wieder entzogen, wobei eine kleine Menge unerquicklichen braunen Harzes im Aether gelöst bleibt. Die salzsaure Lösung liefert beim Abdampfen auf dem Wasserbade ein zunächst ölförmig sich ausscheidendes Chlorhydrat, welches in kurzer Frist zu unvollkommen ausgebildeten Krystallen erstarrt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Ammoniak, so scheiden sich alsbald ölartige Tropfen aus, welche zu Boden sinken und am nächsten Morgen krystallinisch erstarrt sind. Die über der krystallinisch erstarrten Base stehende Flüssigkeit ist mit irisirenden Blättchen erfüllt.

Die Analyse des durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten salzsauren Salzes, welches sich ohne Veränderung bei 100° trocknen lässt, führt zu der Formel:

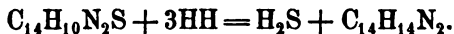


welche durch die Untersuchung eines krystallinischen, ebenfalls bei 100° getrockneten Platinsalzes,



in unzweideutiger Weise bestätigt wird.

Es sind also bei der Bildung der hier vorliegenden Base 4 At. Wasserstoff an die Stelle von 1 At. Schwefel getreten,

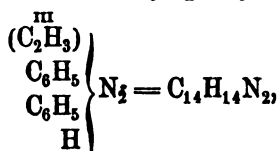


Lässt man die oben angedeutete Auffassung des Schwefelkörpers gelten, so würde bei der Einwirkung des Wasserstoffs die Schwefelverkettung zwischen den Kohlenstoffatomen gelöst und durch gleichzeitige Lockerung des Bandes zwischen diesen Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an ein jedes der Kohlenstoffatome ermöglicht; die beiden Stickstoffatome würden alsdann doppelt verkettet werden. Dass dieselben in der That sehr kräftig gebunden sind, dafür spricht jedenfalls der Umstand, dass sich die neue Base auch unter dem fortgesetzten Einflusse des Wasserstoffs nicht weiter verändert. Ich hatte in der That gehofft, dieselbe durch andauernde Behandlung mit Wasserstoff in *conditione nascendi* unter Aufnahme weiterer vier Wasserstoffatome in *Benzylamin* zerfallen zu sehen:



Bisher hat mir indessen diese Ueberführung, die ich auch jetzt noch keineswegs für unmöglich halte, nicht gelingen wollen, obwohl ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure mehrere Tage lang fortgesetzt habe.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass die hier beschriebene Base, für welche ich, so lange ihre Constitution nicht näher ermittelt ist, einen Namen vorzuschlagen ebenfalls unterlasse, mit einem früher von mir *) aufgefundenen Körper isomer ist. Das durch Behandlung mit Phosphorchlorid aus 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Anilin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildete *Aethenyldiphenyldiamin*:



hat nicht nur dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht, sondern ist auch wie die aus dem Schwefelkörper entstehende Base einsäurig. Es bedarf aber kaum mehr als einer cursorigen Vergleichung beider Substanzen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass hier in der That nur Isomerie, nicht Identität stattfindet. Die Krystallformen der beiden Basen sowohl, als auch ihrer Salze, weichen wesentlich von einander ab. Ausser den schon genannten Salzen habe ich namentlich auch noch das nicht ganz leicht in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Nitrat der neuen Base mit dem schönen salpetersauren Salze der alten verglichen. Das Aethenyldiphenyldiamin ist vollkommen neutral, während die unbenannte Base in alkoholischer Lösung eine deutlich ausgesprochene alkalische Reaction zeigt. Auch die Schmelzpunkte der beiden Basen liegen weit auseinander; die alte schmilzt bei 137°, die neue schon bei 71°. Schliesslich kann das Verhalten der beiden Körper zu concentrirter Schwefelsäure keinen Zweifel über ihre vollkommene Verschiedenheit lassen; das Aethenyldiphenyldiamin verwandelt sich in diesem Falle ohne Schwärzung in Sulfanilsäure und Essig-

*) Dies. Journ. 97, 267.

säure; die von dem Thiobenzamid abstammende Base wird unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt.

Hrn. K. Sarnow bin ich für werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche verbunden.

XXXIII.

Untersuchungen über Vanadium.

Von

Henry E. Roscoë.

(Auszug aus *Proceed. of the royal society* 1869, 18, 37.)

Im ersten Theile dieser Untersuchungen *) stellte Roscoë die Möglichkeit hin, dass die Chloride des Vanadiums und wahrscheinlich auch das Metall selbst aus dem Stickstoffvanadium, der einzigen bis dahin bekannten Verbindung, welche keinen Sauerstoff enthielt, erhalten werden können. Zur Gewinnung des in der letzten Mittheilung beschriebenen Stickstoffvanadiums bediente er sich desselben Verfahrens, welches Berzelius anwandte um den Körper darzustellen, welchen er als Metall ansah, während er in Wirklichkeit einfach Stickstoffvanadium ist. Diese Methode gründet sich auf die gegenseitige Wirkung des Ammoniaks und des Oxytrichlorids, sie kann indessen, da die Reaction sehr heftig und Substanzverlust unvermeidlich ist, zur Darstellung grösserer Mengen nicht gut angewandt werden. Roscoë suchte nach einer ausgiebigeren Methode und fand, dass, wenn er das Ammoniumsalz der Metavanadinsäure (H_4NVO_3) hinlänglich lange in einem Strome trockenen Ammoniakgases bis zur Weissgluth erhitzte, reines Einfach-Stickstoffvanadin zurtückblieb. Die Analyse des so bereiteten Körpers ergab 79,6 p.C. Vanadium und 20,2 p.C. Stickstoff, während die Theorie ein Verhältniss von 78,6 p.C. zu 21,4 p.C. verlangt.

Das Stickstoffvanadium kann in gleicher Weise direct aus Vanadiumtrioxyd (V_2O_3) erhalten werden, wenn man dasselbe in einem Strome von Ammoniakgas in einer Platinröhre

*) *Dies. Journ.* 104, 429.

bis zur Weissgluth bringt, wie auch schliesslich aus dem Dichlorid durch dieselbe Behandlung.

Chloride des Vanadiums.

Drei Vanadinchloride sind dargestellt, nämlich:

Vanadiumtetrachlorid, VCl_4 ;

Vanadiumtrichlorid, VCl_3 ;

Vanadiumdichlorid, VCl_2 .

1) Vanadiumtetrachlorid, VCl_4 . Molekulargewicht = 193,3; Dampfdichte = 96,6 ($H = 1$).

Dieses Chlorid bildet sich als dunkel rothbraune Flüssigkeit beim Verbrennen von metallischem Vanadium oder Einfach-Stickstoffvanadin mit überschüssigem Chlor. Man leitet trockenes Chlor über zur Rothgluth gebrachtes Einfach-Stickstoffvanadium, wobei sich dasselbe vollständig verflüchtigt und eine rothbraune Flüssigkeit überdestillirt. Auf diese Weise wurden auf ein Mal etwa 44 Grm. von dem rohen Tetrachlorid erhalten; durch Destillation, zuerst in einem Strome von Chlor, dann in Kohlensäuregas, wurde die Flüssigkeit gereinigt, und durch Fractioniren der Siedepunkt bei 760 Mm. Quecksilberdruck zu 154° C. bestimmt. Eine zweite Methode gründet sich auf die schon in der vorigen Mittheilung bemerkte Erfahrung, dass das Oxytrichlorid, $VOCl_3$, wenn man es nach der Vorschrift von Berzelius darstellt, indem man trockenes Chlor über eine Mischung von Trioxyd und Holzkohle leitet, eine portweinrothe statt einer canariengelben Färbung besitzt. Diese dunklere Färbung rührt von gebildetem Vanadiumtetrachlorid her, und es kann, wenn man die Dämpfe von Oxychlorid mit einem Ueberschusse von Chlor einigemale über eine Lage rothglühender Kohlen streichen lässt, aller Sauerstoff aus dem Oxychlorid herausgenommen und schliesslich reines Tetrachlorid (welches constant bei 154° siedet) erhalten werden; mittelst dieser Reaction ist bekanntlich zuerst das Vorhandensein von Sauerstoff in dem Oxychlorid dargethan. Der bei jeder Destillation von Tetrachlorid in den Kugeln bleibende feste Rückstand von pflirsichblüthrother Farbe besteht aus Vanadintrichlorid, welches in einem Ueberschusse von Chlorgas erhitzt

Tetrachlorid liefert. Die Zusammensetzung des Tetrachlorids wurde durch sechs Analysen, die mit Proben verschiedener Darstellungen unternommen sind und wohl übereinstimmten, festgestellt. Im Mittel ergaben sie folgendes Resultat:

		Ber.	Gef.
V	51,3	26,54	26,87
Cl ₄	142,0	73,46	73,02
	193,3	100,00	99,89

Da sich das Tetrachlorid sehr leicht zersetzt in Trichlorid und Chlor und deshalb ein fester Rückstand in der Kugel blieb, welche zur Dampfdichtebestimmung diente, so wurde dieselbe, nach Dumas' Methode ausgeführt, anstatt zu 96,6 (H = 1) (oder 6,69) zu 99,06 (oder 6,86) gefunden. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, verflüchtigte Roscoë die Substanz in einer kleinen Kugel und liess die Dämpfe in eine schon über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzte grosse Kugel streichen; die Dampfdichte wurde so bei 205° zu 96,6 (oder 6,69) und bei 215° zu 93,3 (oder 6,48) bestimmt, im letzteren Falle freilich war eine partielle Spaltung in VCl₃ und Cl eingetreten. Das spec. Gew. des flüchtigen Tetrachlorids wurde bei 0° zu 1,8584 gefunden, es wird bei — 18° noch nicht fest und erleidet mit Chlor bei keiner Temperatur eine Veränderung. Es zersetzt sich nicht nur beim Sieden, schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur tritt Spaltung in VCl₃ und Cl ein, so dass Röhren, in denen der flüssige Körper eingeschmolzen war, durch den Druck des frei gewordenen Chlors zersprangen. In Wasser gegossen, zersetzt sich das Tetrachlorid sofort, und man erhält eine Lösung von derselben blauen Farbe, wie sie eine durch Einwirkung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoffsäure auf eine Lösung von Vanadinsäure gewonnene Flüssigkeit zeigt, in der ein vanadigsaures Salz enthalten ist, welches sich von dem Tetraoxyd V₂O₄ ableitet. Um zu prüfen, ob sich, wenn man das Tetrachlorid in Wasser giesst, ein vanadigsaures Salz bildet, wurde die erwähnte Lösung mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Titer zu Vanadinsäure oxydirt. Der Berechnung nach und auf Grund der Formel, $2VCl_4 + O + 4H_2O = V_2O_5 + 8HCl$, sind hierzu 4,14 p.C.

Sauerstoff erforderlich, der Versuch ergab 4,11 p.C. Die Auflösung von Tetrachlorid in Wasser bleicht nicht, wenn man indessen den Dampf dieses Körpers in Wasser leitet, so erhält man eine Flüssigkeit mit bleichendem Vermögen. Auf wasserfreien Alkohol und Aether wirkt VCl_4 heftig ein und es entstehen tief gefärbte Flüssigkeiten. Der Vf. ist mit einer genaueren Untersuchung dieser Reaction zur Zeit beschäftigt.

Brom und Vanadiumtetrachlorid zusammen eingeschlossen und erhitzt, vereinigen sich nicht, es wird vielmehr Trichlorid abgeschieden. Hieraus erhellt, dass das Vanadin in der That keine fünffache Verbindung mit den Haloïden eingeht.

2) *Vanadiumtrichlorid*, $VCl_3 = 157,8$.

Das Trichlorid ist ein fester Körper und krystallisirt in prächtig pflirsichblüthrothen durchscheinenden Tafeln, welche im Aussehen allenfalls mit dem Sesquichlorid des Chroms verglichen werden können. Es verflüchtigt sich nicht im Wasserstoffstrom, an der Luft erhitzt zersetzt es sich, indem es unter Erglimmen Sauerstoff aufnimmt und Pentoxyd bildet. Im Wasserstoffstrom erhitzt entlässt es zuerst ein Atom Chlor unter Bildung von Dichlorid; wenn man die Temperatur steigert, löst sich alles Chlor ab und es hinterbleibt metallisches Vanadium in Gestalt eines grauen glänzenden Pulvers. Das Trichlorid ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit. Man gewinnt es am besten durch rasche Zersetzung des siedenden Tetrachlorids oder dadurch, dass man sich diese Zersetzung langsam bei gewöhnlicher Temperatur der Luft vollziehen lässt. Das auf eine dieser Methoden erhaltene krystallisirte Pulver braucht nur von anhaftendem Tetrachlorid befreit und im Kohlensäurestrom bei 160° getrocknet zu werden, um gute analytische Resultate zu liefern:

		Ber.	Mittel aus 4 Analysen
V	51,3	32,5	32,57
Cl_3	106,5	67,5	67,42
	157,8	100,0	99,99

Vanadiumtrichlorid löst sich nicht sofort in Wasser, sobald aber die Krystalle feucht sind, bildet sich eine braune

Lösung, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure grün wird und ein unternanadinsaures Salz in Lösung enthält; diese grüne Färbung ist identisch mit einer mittelst Magnesium reducirten Vanadinsäurelösung. Der Gleichung $2VCl_3 + O_2 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$ gemäss, sind zur Ueberführung des Trichlorids in die Vanadinsäure 10,14 p.C. Sauerstoff erforderlich; die Analyse ergab 10,1 p.C. Das spec. Gew. des Trichlorids ist bei $18^\circ = 3,00$.

3) *Vanadiumdichlorid*, $VCl_2 = 122,3$.

Das Vanadiumdichlorid ist ein fester Körper, krystallisiert in feinen durchsichtigen prächtig apfelgrün schillernden Blättchen. Es wurde dargestellt, indem man einen Strom von VCl_4 zusammen mit Wasserstoff durch ein zur schwachen Rothgluth erhitztes Glasrohr leitete. Wenn die Hitze höher getrieben wurde, erhielt man ein aus einem Gemenge von einem niederen Chlorid und Metall bestehendes krystallinisches Pulver von schwärzlichem Ansehen. Wird das VCl_2 sehr stark im Wasserstoffstrom erhitzt, so giebt es sein Chlor vollständig ab, und es hinterbleibt metallisches Vanadium in grauen nadelförmigen Krystallen. Die Analyse ergab:

	Ber.	Mittel aus 2 Analysen
V	51,3	41,95
Cl_2	71,0	58,05
	<u>122,3</u>	<u>100,00</u>

Das Vanadiumdichlorid ist äusserst hygroskopisch; mit Wasser giebt es eine Lösung, welche eine violette Färbung besitzt wie eine mittelst Zink oder Natriumamalgam reducirte und ein unternanadinsaures Salz enthaltende Lösung der Vanadinsäure; gleich dieser wirkt das Dichlorid in wässriger Lösung heftig reducierend. Zur Ueberführung dieser Lösung in Vanadinsäure mittelst übermangansaurem Kali waren 18,78 p.C. (auf das Dichlorid bezogen) Sauerstoff erforderlich; die Gleichung $2VCl_2 + O_3 + 2H_2O = V_2O_5 + 4HCl$ verlangt 19,6 p.C. Sein spec. Gew. ist bei $18^\circ = 3,23$.

Metallisches Vanadium = 51,3.

Obschon nach Allem, was wir zur Zeit über den Charakter des Vanadiums wissen, es ziemlich unwahrscheinlich

war, dass das Metall durch unmittelbare Reduction aus einer sauerstoffhaltigen Verbindung erhalten werden könne, so hat Roscoë die Versuche, welche andere Chemiker hierüber angestellt haben, doch wiederholt, indessen ohne Erfolg, und sonach ist es wohl zweifellos, dass das Metall auf keine der in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden gewonnen werden kann. Erfolg versprechend erschienen nur folgende Methoden:

1) Die Reduction von sauerstofffreiem Vanadinchlorid im Wasserstoffstrom mit oder ohne Natrium.

2) Die Reduction des im Wasserstoffstrom zur Weissgluth gebrachten Stickstoffvanadiums.

Während die erste Methode sich als erfolgreich erwies, konnte mittelst der zweiten das Metall nicht gut erhalten werden; als nämlich Stickstoffvanadium während drei und einer halben Stunde in einer Platinröhre bei Weissgluth der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt wurde, erlitt dasselbe einen Verlust von nur 8 p.C., während zur Ueberführung in Metall ein Verlust von 21,4 nöthig war.

So einfach augenscheinlich Roscoë's Methoden sind, so hat er doch die Darstellung von vollkommen sauerstofffreiem Metall äusserst schwierig gefunden. Dies hat seinen Grund darin, dass das Metall, während es bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig ist, bei Rothglühhitze den Sauerstoff mit grosser Begierde aufnimmt, es deshalb nöthig wird, jede Spur von Luft und Feuchtigkeit während der Operation auszuschliessen. Eine weitere Schwierigkeit bietet die Darstellung grösserer Mengen vollkommen sauerstoff- und feuchtigkeitsfreien festen Chlorids; es ist nämlich bei der Länge der zur Reduction des Chlorids mittelst Wasserstoff erforderlichen Zeit fast unvermeidlich, dass durch Diffusion Spuren von Sauerstoff in die Röhre dringen. Sodann kann die Reduction, da das Metall zu heftig auf Glas und Porcellan einwirkt und Röhren von Platin bei Rothglühhitze porös sind, nur im Platinschiffchen vorgenommen werden, welche man in Porcellanröhren bringt.

Nachdem das pulverförmige Dichlorid unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmaassregeln mit dem Platinschiffchen

in die Porcellanröhre eingeführt ist, wird letztere zur Rothgluth erhitzt; es treten Ströme von Chlorwasserstoff auf, was je nach der angewandten Menge des Chlorids während 40 bis 80 Stunden andauert. Wenn keine Spur dieser Gasentwicklung mehr bemerklich ist, wird die Röhre erkalten gelassen und in dem Schiffchen findet sich dann ein leichtes weisslich-graues Pulver vollkommen frei von Chlor.

So dargestelltes metallisches Vanadium reflectirt, wenn man es unter dem Mikroskope betrachtet, das Licht sehr stark und stellt eine brillant aussehende krystallinisch-metallische Masse von silberweissem Glanze dar.

Vanadium oxydirt sich weder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, noch wenn es auf 100° erhitzt wird. Das Wasser wird von ihm selbst bei 100° nicht zersetzt, ja es kann damit befeuchtet und im Vacuum getrocknet werden, ohne an Gewicht zuzunehmen. Das Metall schmilzt nicht und ist nicht flüchtig, selbst wenn man es im Wasserstoffstrom zur hellen Rothgluth erhitzt. In Pulverform in eine Flamme gestreut, verbrennt es mit brillantem Funkensprühen. Rasch in Sauerstoff erhitzt, verbrennt es lebhaft zu Pentoxyd, dagegen bildet es, langsam an der Luft erhitzt, unter Erglimmen zuerst ein braunes Oxyd (möglicherweise V_2O), absorbirt dann unter Erglimmen mehr Sauerstoff und bildet Trioxyd und blaues Tetraoxyd, bis es endlich die höchste Oxydationsstufe erreicht. Das spec. Gew. des Vanadiums ist bei 15° 5,5. Es löst sich weder in heisser noch in kalter Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Erwärmung auf und bildet damit eine blaue Lösung. Flusssäure löst es langsam unter Entbindung von Wasserstoff; am heftigsten wirkt Salpetersäure auf das Metall; es entsteht unter Freiwerden von rothen salpetrigen Dämpfen eine blaue Lösung. Mit Aetznatron geschmolzen, löst es sich unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung eines Vanadinsalzes auf.

Eine Probe lieferte bei der Oxydation zu Pentoxyd eine Gewichtszunahme von 77,94 p.C., während sie sich zu 77,98 p.C. berechnet. Bei einer anderen Darstellung erhielt man eine Zunahme von 70,8 p.C., was auf die Gegenwart kleiner Mengen von Oxyd hindeutet.

Im Chlorstrom verbrennt das metallische Vanadium und bildet rothschwarzes Tetrachlorid, in einem Strom von reinem Stickstoff erhitzt, bildet es Einfach-Stickstoffvanadium.

XXXIV.

Notizen.

1) Vergleich der molekularen Thätigkeit von Chlor, Brom und Jod.

Valson hat, von der Voraussetzung ausgehend, dass die relative Steighöhe verschiedener Körper in Capillarröhren ein Maass sei, für die Intensität der molekularen Thätigkeit Versuche mit Chlor, Brom und Jod angestellt, da es aber nicht leicht ist, diese Elemente unter dieselben Bedingungen zu bringen, gleiche Verbindungen derselben zur Anwendung gebracht. Er bereitete sich (Compt. rend. 1869, No. 22, p. 1140) mit denselben Mengen Wasser (20 C.C. von 25° C.) Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodkalium und ebensolche der entsprechenden Cadmiumsalze, in deren jeder gleichviel desselben Metalls, die Metalloide also in ihrem Aequivalentverhältnisse, enthalten waren. Es verhielten sich, so fand Valson, in einer Röhre von 1 Mm. Weite die Steighöhen des Chlorkaliums zu denen des Brom- und Jodkaliums wie 27,57 zu 24,41 und 22,04. Die für das Bromsalz — die Verhältnisse der Cadmiumsalze waren nahezu dieselben — gefundene Zahl lag in der Mitte zwischen der des Chlor- und Jodsalzes. Hieraus berechnete Valson das Verhältniss der Steighöhe des Chlors zu der des Broms und Jods wie 6 : 5,5 : 5.

Valson glaubt die Methode der Vergleichung der Steighöhen zur Prüfung auf die Reinheit verschiedener Körper empfehlen zu können. Er hatte z. B. ein Bromcadmium, dessen Reinheit er bezweifelte. Die Steighöhe desselben, anstatt in der Mitte zwischen der des Chlor- und Jodsalzes zu liegen, näherte sich bedeutend der des Chlorsalzes. Die Analyse ergab einen beträchtlichen Chlorgehalt.

Valson zeigt sodann, dass in gleicher Weise auch be-

züglich der Aequivalentgewichte, Dampfdichten, Verbrennungswärmen (bei der Verbindung der Haloïde mit Wasserstoff) die das Brom betreffenden Zahlen immer in der Mitte liegen zwischen denen für Chlor und Jod.

2) Zusammensetzung der natron- und kalkhaltigen Feldspathe.

Nach einer vor einigen Jahren von G. Tschermak entwickelten Theorie sind die Feldspathe, welche Natron und Kalkerde enthalten, als isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit zu betrachten. Rammelsberg bestätigte das Mischungsgesetz und Bunsen entwickelte, wie die Theorie mit der Beobachtung in exacter Weise verglichen werden kann. In der letzten Zeit glaubte indess G. vom Rath eine Ausnahme gefunden zu haben, da die Analyse eines Feldspaths aus dem Nārödal in Norwegen der Theorie zu widersprechen schien. Eine neuere auf Tschermak's Veranlassung von Prof. E. Ludwig ausgeführte Untersuchung, mit demselben Material angestellt, das Herr Prof. G. vom Rath gütigst übersandt hatte, zeigte jedoch, dass die Zusammensetzung dieses Feldspaths eben so gut dem angeführten Gesetze folgt wie die der übrigen. Prof. Ludwig fand in dem sorgfältig ausgesuchten Mineral die Mengen unter I. Die Zahlen, welche einem Gemisch von 75 p.C. Anorthit mit 25 p.C. Albit entsprechen, stehen unter II.

	I.	II.
Kieselsäure	48,94	49,40
Thonerde	33,26	32,60
Kalkerde	15,10	15,05
Natron	3,30	2,95
	<hr/>	<hr/>
	100,60	100,00
Eigengewicht	2,729	2,723

Die kleinen Abweichungen von den theoretischen Zahlen dürften den mikroskopischen Einschlüssen zuzuschreiben sein, die in der Menge von schätzungsweise 1 bis 2 p.C. auftreten. Der Feldspath ist auch in mineralogischer Hinsicht interessant, da er zu der sonst wenig vertretenen Reihe gehört, welche als Bytownit bezeichnet wird.

(A. d. Anz. d. Wien. Akad. 1869, No. 17.)

3) Ueber Goldchlorid.

Debray gelang es (Compt. rend. 1869, No. 19, p. 984) das sich bekanntlich bei einer Temperatur von 200° in Goldchlorür und Chlor und höher erhitzt in Gold und Chlor spaltende Goldsesquichlorid zu sublimiren und es in rothen, denen des Molybdän- und Wolframchlorids ähnlichen Krystallen zu erhalten, indem er einen Chlorstrom über Gold leitete, welches in feinen Blättchen in einer Glasröhre auf 300° erhitzt wurde. Weit unterhalb dieser Temperatur macht sich die Bildung des Chlorids bemerklich, doch erst gegen 300° beginnt mit der Verflüchtigung in einiger Entfernung von der erhitzten Stelle die Absetzung von langen Nadeln. Während also in einer Atmosphäre, welche frei von Chlor ist, das Goldchlorid sich spaltet, kann eine solche Spaltung nicht eintreten in einer Atmosphäre, in welcher das Chlor eine grössere Tension hat als das Chlorid bei seiner Zersetzungstemperatur.

Debray ist im Augenblick darauf bedacht, die Dampfdichte des Goldchlorids zu bestimmen, um daraus mit Genauigkeit das Aequivalent des Goldes zu berechnen.

4) Ueber Oxydation der Pyrogallussäure.

Während Pyrogallussäure in alkalischer Lösung oxydirt sich spaltet in Kohlenoxyd, Kohlensäure, essigsäures Kali und amorphe (unkrystallisirbare) gefärbte Substanzen, bemerkte Aimé Girard (Compt. rend. 1869, No. 16, p. 865) bei der Oxydation mit einem sauren Mittel (z. B. salpetersaurem Silber) ausser der Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure die Bildung eines neuen rothen Körpers, welcher oberflächliche Aehnlichkeit mit dem Alizarin zeigt, und dem die Formel, $C_{20}H_{16}O_9$, zukommt. Als das beste Oxydationsmittel erwies sich übermangansäures Kali. Werden 60 Grm. dieses Salzes in 1 Liter Wasser gelöst, dann 55 Grm. Schwefelsäurehydrat hinzugefügt und nun vorsichtig zu der in wenig Wasser gelösten Pyrogallussäure gebracht, so beobachtet man alsbald eine gelbe Färbung, die, wenn die Reaction zu heftig war — man vermeide möglichst eine Temperaturerhöhung — in eine braune übergeht; dabei entweicht Kohlenoxyd und

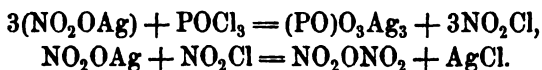
Kohlensäure, und nach eingetretener Trübung setzen sich orangeroth gefärbte Krystallflocken ab. Diese können mit ein wenig Wasser abgewaschen, in Alkohol aufgelöst oder sublimirt werden. Die Temperatur, bei der die Sublimation, welche ohne Zersetzung verläuft, wenn man vorsichtig am besten in einem Quecksilberbade erhitzt, eintritt, ist 200°. Die so erhaltenen Nadeln zeigen ein brillanteres Roth als die des Alizarins. Aimé Girard nennt den neuen Körper *Purpurogallin*. Er ist wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, ebenso in Aether und Benzol und färbt alle diese Mittel gelb. Von Schwefelsäure wird er zu einer schon durch Wasser wieder zerlegbaren Verbindung aufgenommen. Während gewöhnliche Salpetersäure ihn in Pikrinsäure umwandelt, wird er durch Salpetersäurehydrat entflammt. In Berührung mit Kalilauge und Ammoniak nehmen seine Lösungen eine schön blaue Färbung an. Mit schwefelsaurer Thonerde allein verändert sich die gelbe Färbung der Lösungen nicht, auf Zusatz von Ammoniak bildet sich alsbald ein von violettblau in braun übergehender Niederschlag. Essigsames Blei fällt die Lösungen braunroth, salpetersames Silber färbt sie anfangs blau und hernach unter Abscheidung von metallischem Silber braunroth. Chlorgold giebt zuerst eine carminrothe, dann unter Abscheidung von metallischem Gold eine braune Färbung. Purpurogallin ist ein auf gebeizte Gewebe energisch wirkendes Färbemittel, doch hat Girard bis jetzt nur wenig glanzvolle Farben erzielt. Mit Eisenbeize erhielt er schwarze und braune Färbungen, mit Alaunbeize rothbraune und schwarze. Einige dieser Farben scheinen indess Gegenstand der Nachforschung Industrieller zu sein.

5) Neue Methode der Darstellung von Salpetersäureanhydrid.

Odet und Vignon unternahmen (Compt. rend. 1869, No. 22, p. 1142) die Darstellung des Salpetersäureanhydrids auf analogem Wege, wie Gerhardt leicht die organischen Säureanhydride gewann. Sie bereiteten sich mittelst salpetersauren Bleis oder besser des Silbersalzes und Phosphoroxychlorid die Verbindung NO_2Cl (eine wenig gelb gefärbte

Flüssigkeit, die bei $+ 5^{\circ}$ siedet, bei $- 31^{\circ}$ noch nicht fest wird und mit Wasser zerfällt in Salpetersäure und Salzsäure) und liessen die Dämpfe derselben über wohlgetrocknetes, auf die Temperatur von $60-70^{\circ}$ gebrachtes salpetersaures Silber streichen. Die in einer mit Kältemischung umgebenen Röhre sich ansetzenden ungefärbten prismatischen und nadelförmigen Krystalle zeigten ganz die von St. Claire-Deville zuerst beschriebenen Eigenschaften der wasserfreien Salpetersäure.

Die Darstellung wurde in einem Apparate vorgenommen, welcher aus zwei aneinandergeblasenen Uförmigen Röhren bestand, an die sich, ebenfalls angeschmolzen, die gut abgekühlte mit einem Ansatzstück versehene Condensationsröhre schloss, worin sich die flüssigen Producte ansammelten. In die erste Röhre, die wie die zweite mit $140-150$ Grm. salpetersaurem Silber gefüllt und auf 60° erwärmt war, wurde tropfenweise das Phosphoroxychlorid gebracht; die Dämpfe des gebildeten NO_2Cl strichen über das salpetersaure Silber der zweiten Röhre, und setzten sich damit in Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid um. Sauerstoff wurde bei der Reaction, die in folgendem Sinne verlief, nicht frei:



6) Untersuchungen über Invertzucker.

Gegen Dubrunfaut's Annahme, dass der Invertzucker aus gleichen Theilen Glykose und Levulose zusammengesetzt sei, bringt Maumené (Compt. rend. 1869, No. 20, p. 1008) einige von ihm gemachte Beobachtungen zur Geltung. Zur Bereitung des Invertzuckers nahm Maumené farblosen, mit Aether und Alkohol ausgezogenen, reinen Candiszucker, löste ihn in dem vier- bis fünffachen Gewichte Wasser und erwärmte, unter Zusatz von 1 C.C. rauchender Salzsäure auf 1 Kilogr., während drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade, wo sich eine geringe Färbung zeigte, die Umwandlung aber, wie er sich mittelst des Saccharimeters überzeugte, eine vollständige war. Nachdem zur Entfernung der Chlorwasser-

stoffsäure die Flüssigkeit mit der nöthigen Menge Silber (im kleinen Ueberschusse von 5 bis 6 Mgrm.) versetzt, vom Chlor-silber abfiltrirt, und aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff das gelöste Silber entfernt worden war, wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

Aus der so gewonnenen Masse, die vollkommen reinen Invertzucker darstellte, setzten sich sehr bald Krystalle ab, die den durch Eindampfen von Traubensaft gewonnenen durchaus ähnlich waren. Zur Trennung der Glykose und Levulose machte Maumené Gebrauch von der Vorliebe der Glykose mit Kochsalz eine krystallinische Verbindung einzugehen. Die Mischung von Kochsalz und Invertzucker auf dem Wasserbade eingedampft setzte auch sehr bald im Vacuum über Schwefelsäure die schönsten Krystalle ab, die er abtropfen liess und auf Gyps trocknete. Da aus der Mutterlauge trotz monatelangen Stehens über Schwefelsäure sich keine weiteren Krystalle abgesetzt hatten, und man ihr auf keine Weise weder eine krystallinische Verbindung von Levulose mit Kochsalz, noch Kochsalz entziehen konnte, so hielt sich Maumené überzeugt, auf diese Weise eine vollständige Trennung der Componenten des Invertzuckers herbeigeführt zu haben.

Mit dem von 1000 Grm. gewöhnlichen Zuckers bereiteten Invertzucker erzielte er aber nur 155 Grm. der Chlornatriumverbindung, woraus sich ein Verhältniss der Glykose zur Levulose ergibt, das weit verschieden ist von dem, welches Dubrunfaut angegeben hat, nämlich das Verhältniss:

von	140,6 Grm. Glykose	oder	12,14
zu	1017,3 „ Levulose	„	87,86
	1157,9 Grm. Invertzucker		100,00

Die Chlornatriumglykose aus Invertzucker scheint auf den ersten Blick identisch mit der aus diabetischen Harn gewonnenen Verbindung. Trotzdem sie beide die gleiche Zusammensetzung haben und auch die Grundformen ihrer Krystalle identisch sind, was St. Claire-Deville und de Sénarmont bestätigten, zeigt sich doch eine Verschiedenheit und zwar hinsichtlich der Veränderlichkeit ihrer Kraft die Rotationsebene zu drehen. Während der Harnzucker zur

Verminderung seiner Kraft um die Hälfte 7 Stunden braucht, hat dazu die Invertglykose nur 1 Stunde 45 Minuten nöthig.

Die Trennung der Glykose und Levulose lässt sich noch auf andere Weise bewerkstelligen, indem man nämlich bei 100° möglichst getrockneten Invertzucker auf einer Gypsplatte ausbreitet. Nach wenigen Tagen ist alle Flüssigkeit absorbiert und feste reine Glykose auf der Platte zurückgeblieben.

Die Menge der auf diese Weise von der Levulose getrennten Glykose ist gleich der früher mit NaCl gewonnenen.

Maumené fügt diesen Beobachtungen noch einige That-sachen bei, die er noch unbekannt glaubt, so: dass Chlornatriumglykose auf 140—150° erhitzt keine Veränderung erfährt.

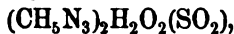
Geschmolzen und zum Sieden gebracht giebt sie den Geruch von Caramel und verliert reines Wasser. Bei 180° verliert sie von den 26 Aeq. Wasser 16 Aeq. Um mit Wegnahme von einem weiteren zweiten Aeq. Wasser zum Caramelin, $\text{NaClC}_3\text{H}_4\text{O}_2$, zu kommen, muss man bis 240° erhitzen.

Im krystallisirten Zustande dreht Invertzucker, wie Mitscherlich gelehrt hat, die Rotationsebene nach rechts, ausserdem aber zeigt er dieselbe Veränderlichkeit der Drehungskraft wie reine Glykose.

7) Neue Synthese des Guanidins.

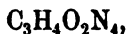
Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak hat Bouchardat wie zuerst Natanson die Bildung von Harnstoff, daneben aber die verschiedener anderer Amide der Kohlensäure und vornehmlich die von Guanidin beobachtet. Er liess Ammoniak auf ungefähr 150 Liter Chlorkohlenoxyd wirken und gewann, indem er das erhaltene Salzgemenge mit Alkohol und kaltem Wasser behandelte, zwei Lösungen, worin Harnstoff und Guanidin, und einen in beiden Mitteln unlöslichen Rückstand, der Melanursäure und Cyanursäure war. Beim Einengen der genau neutralisirten wässerigen Lösung schied sich Salmiak, dem etwas Cyanursäure beigemischt war, ab. Die letzten Mutterlaugen wurden zu dem in Alkohol

löslichen Product gegeben. Dieses, genau neutralisirt und zweimal mit absolutem Alkohol gereinigt, bestand aus Harnstoff und salzsaurem Guanidin. Letzteres wurde mittelst schwefelsauren Silbers in die schwefelsaure Verbindung übergeführt. Nach dem Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol blieb diese mit etwas schwefelsaurem Ammon zurück. Nach Zusatz von Aetzbaryt wurde zum Kochen erhitzt und ein Strom von Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und, um die letzten Spuren von kohlensaurem Ammon zu vertreiben, eingedampft. Aus der dann mit Schwefelsäure neutralisirten, eingengten Lösung schied sich auf Zusatz von absolutem Alkohol eine gewisse Menge schwefelsauren Guanidins ab in Krystallen, deren Analyse mit der Formel,



übereinstimmte.

Durch Eindampfen der von dem schwefelsauren Guanidin getrennten Lösungen wurde der Harnstoff gewonnen. Das in kaltem Wasser unlösliche Product stellt eine weissliche Masse dar. Durch Auflösen in viel heissem Wasser und Erkaltenlassen bekommt man feine Nadeln, die sich zu weissen Flocken vereinigen und, löslich in verdünnter Kalilauge, in Salpetersäure und Salzsäure, die der Melanursäure eigenthümlichen Reactionen zeigen, während die Analyse mit der Formel,



übereinstimmt.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen der Melanursäure scheiden sich zunächst noch weitere Mengen dieser Säure ab, sodann aber kleine Krystalle einer anderen Substanz, welche gereinigt die Zusammensetzung und charakteristischen Reactionen der Cyanursäure haben.

(Compt. rend. 1869, No. 18, p. 961.)

8) Verfahren zur Stickstoffbereitung.

Zur Darstellung von Stickstoff in grösseren Mengen dient Calvert (Compt. rend. 1869, No. 12, p. 706) ein einfaches Verfahren: er setzt zu einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk (200 C.C., darin 5,14 Säure) bei 200° getrocknetes schwe-

felsaures Ammon (1,146). Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und so hat man nur zum Schluss nöthig, gelinde zu erwärmen, um im Laufe einer Stunde fast die theoretische Ausbeute (192 C.C. statt 194) zu erhalten.

Calvert beobachtete, dass alle thierischen stickstoffhaltigen Stoffe wie Albumin, Fibrin, Leim, Seide, Federn, beim Zusammenbringen mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk besonders in der Wärme Stickstoff und Kohlensäure ausgeben.

9) Condensation nascirenden Wasserstoffs durch Nickel.

Ein bei der Wasserzersetzung als negative Elektrode benutztes Stück Nickel zeigte Raoult (Compt. rend. 1869, No. 15, p. 826) ein ähnliches Verhalten, wie es Graham zuerst von Palladium festgestellt hat. Er wandte das Metall an in der Form, in der es sich oft im Handel findet, und welches so porös ist, dass ein Tropfen Wasser ebenso schnell davon eingesogen wird wie von einem Stück gebrannten Gyps. Dieses Nickel vermag, wenn es während 12 Stunden als negative Elektrode dient, wenigstens das 165fache seines Volumens Wasserstoff zu condensiren, den es, aus dem Strome ausgeschaltet und unter Wasser getaucht, im Laufe von zwei bis drei Tagen vollständig wieder abgibt. Während sich beim zweiten und dritten Gebrauche die Condensationsfähigkeit zu erhöhen scheint, ist es doch nicht möglich, dasselbe Stück mehr als fünfmal zu nehmen. Bei der Verdichtung und Wiederentbindung des Gases erfährt nämlich das Nickel durch seine ganze Masse eine molekulare Veränderung, es bekommt Risse und Brüche und fällt schliesslich zu Staub auseinander.

Raoult glaubte anfangs, dass der durch das Nickel entwickelte Wasserstoff nicht in diesem präexistire, sondern von einer Zersetzung des Wassers durch in den Poren befindliche von dem Strom zerlegte Alkalien herrühre. Um zu sehen, ob diese Annahme berechtigt sei, wiederholte er den Versuch mit anderen Stücken, die er zur Entfernung der Alkali- und Erdalkalisalze in angesäuertem reinen Wasser einen Monat lang aufgehängt hatte, worauf sie, wie die Analyse bestätigte, völlig frei von jenen waren.

Das Resultat war dasselbe.

Ob das Nickel chemisch rein oder die Zusammensetzung des zunächst angewandten hatte,

(Ni 88,4 + Cu 8,1 + Fe 2,7 + As 0,8 = 100),

war von einerlei Wirkung.

Anders als das poröse Nickel verhielt sich das compacte. Wenn man einem porösen Würfel auf galvanischem Wege in einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul einen Ueberzug von reinem Nickel giebt, dann ein solches Stück auch 12 Stunden in einem Strom einschaltet und nun unter Wasser taucht, so ist keine Ausgabe von Gas zu bemerken. Dennoch muss man glauben, dass auch das compacte Nickel Verwandtschaft zum Wasserstoff habe, ja es scheint daraus, dass dasselbe, wenn es durch den Wasserstoff polarisirt ist, lange, nachdem der Strom unterbrochen und viel länger, als die anderen Metalle — das Palladium ausgenommen — diesen Zustand bewahrt, hervorzugehen, dass es an seiner Oberfläche den Wasserstoff mit beträchtlicher Kraft zurückhält.

10) Ueber die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloidverbindungen und deren Derivate.

Von

Conrad Clemm.

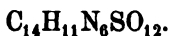
(Vorläufige Mittheilung.)

Durch Pisani's Arbeit (Ann. d. Chem. u. Pharm. 92, 326) über das Pikrylchlorür zunächst veranlasst, habe ich diese und die entsprechende Dinitro-Verbindung untersucht, und gebe hier von den gewonnenen Resultaten, welche ich demnächst in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen werde, eine kurze vorläufige Mittheilung.

Das durch Behandlung von Pikrinsäure mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnene Chlortrinitrobenzol, welches rein und schwach gelblich gefärbt ist und bei 83° C. schmilzt, wird im Widerspruch mit Pisani's Angaben durch Wasser selbst beim Kochen nicht zersetzt, aber durch siedende Sodalösung in Pikrinsäure und Salzsäure umgewandelt.

Mit bemerkenswerther Leichtigkeit wirken Ammoniak

und Anilin darauf ein, unter Bildung von bei 180° C. schmelzendem Trinitranilin resp. bei 175° C. schmelzendem Trinitrodiphenylamin. — Rhodankalium in alkoholischer Lösung erzeugt damit einen Körper von der Zusammensetzung:



Chlordinitrobenzol habe ich sowohl aus Dinitrophenol wie aus Chlorbenzol dargestellt. Beide, bei 48—50° C. schmelzende Producte scheinen identisch zu sein, und beide, wie auch das von Kekulé aus Brombenzol dargestellte Bromdinitrobenzol, liefern bei Behandlung mit Alkalien reines und zwar ein und dasselbe Dinitrophenol.

Jene Verbindungen setzen uns in den Stand, durch einfache Processe von dem Benzol direct zu Derivaten des Phenols zu gelangen. — Auch Dinitranilin habe ich sowohl mittelst zweifach nitrirtem Brombenzol, wie mit Chlordinitrobenzol dargestellt. Die beiden Producte von 175° C. Schmelzpunkt sind identisch. Aus Bromdinitrobenzol und Anilin entsteht Dinitrodiphenylamin von 153° Schmelzpunkt.

Ich behalte mir vor, die nitrirten Haloidverbindungen anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe, speciell auch solche, welche zwei Haloidatome enthalten, in obiger Richtung zu untersuchen. Herr Mey hat im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung bereits das von ihm aus Bromnaphthalin gewonnene Bromdinitronaphthalin in Angriff genommen.

Herrn Hofmeister habe ich ferner veranlasst, die Einwirkung von reinem geschmolzenen Phenol und von Rhodankalium auf schwefelsaures Diazobenzol zu studiren. Ersteres scheint Phenyläther, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{O}$, zu geben. Das erhaltene Product ist dem aromatischen angenehmen Geruch nach zu urtheilen, derselbe Körper, welcher in geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure auftritt und den man auch nach meinen Versuchen bei der Destillation des Phenyläthers der Phenylschwefelsäure erhält.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

XXXV.

Beiträge zur Kenntniss des Selens.

Von

Dr. Bernh. Rathke.

(Fortsetzung von S. 235—254.)

3) Ueber die Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

Bevor ich zur Besprechung einiger organischer Selenverbindungen übergehe, schicke ich noch wenige Worte über die Bestimmung des Selens in solchen voraus.

Vergleicht man sämtliche vorhandene Mittheilungen über organische Selenverbindungen, so findet man, dass bei den Analysen die Selenbestimmung entweder fehlt, also gar nicht ausgeführt oder vielleicht auch zuweilen wegen ganz unrichtigen Resultats unterdrückt ist, oder dass sie um mindestens 3—4 p.C. (die Substanz = 100 gesetzt) unter der berechneten Menge zurückbleibt. Eine Ausnahme machen nur die von Crookes mitgetheilten Analysen von Selencyanmetallen, deren Oxydation durch einfaches Zusammenschmelzen mit Salpeter im Tiegel bewerkstelligt werden konnte. — Mit Ausnahme dieser Arbeit enthält nur noch die von Siemens über das Selenmercaptan eine Angabe darüber, wie die Selenbestimmung ausgeführt wurde. Dieser Chemiker leitete die Dämpfe der Substanz über glühendes Kupfer, wobei Selenkupfer gebildet wurde. Da seine Substanz nicht rein war, so kann die Anwendbarkeit dieser Methode aus dem von ihm erhaltenen Resultat nicht beurtheilt werden.

H. Rose giebt in seinem Handbuch kurz an, in organischen Verbindungen sei die Bestimmung des Selens, wie die des Schwefels, durch Oxydation der Substanz mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zu bewerkstelligen. Da nun bekanntlich viele Schwefelverbindungen, besonders diejenigen welche ein Alkoholradical direct an Schwefel gebunden enthalten, in dieser Weise nicht mit Sicherheit vollständig oxydirt werden können, so war zu erwarten, dass dasselbe

von den entsprechenden Selenverbindungen gelte. Bei einer derartigen Verbindung, welche ich unter Händen hatte ($2\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$) habe ich mich überzeugt, dass in der That nur ein Bruchtheil des Selen in dieser Weise erhalten wurde, während eine in anderer Weise ausgeführte Bestimmung nahezu die theoretische Menge gab.

Ich theile im Folgenden meine Erfahrungen über die Bestimmung des Selen in organischen Verbindungen mit, welche nicht das Resultat einer eigens zu diesem Zweck angestellten Untersuchung sind, sondern vorzugsweise nur gelegentlich der Analyse der mir vorkommenden Substanzen gemacht wurden und daher nur als beiläufige und vorläufige Notizen angesehen werden mögen. Aus denselben geht hervor, dass es an einer vollkommen zufriedenstellenden Methode bisher noch fehlt.

Ein Verfahren, welches brauchbare Resultate liefert, aber ausserordentlich zeitraubend und umständlich ist, ist folgendes. Man erhitzt, wie bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen, mit saurem chromsauren Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr während einiger Stunden auf 200° , dampft darauf zur Trockne, erhitzt mit verdünnter Salzsäure, um die Chromsäure zu reduciren (Zusatz von Alkohol ist nicht zu empfehlen, da dessen Oxydationsproducte bei dem weiteren anhaltenden Erhitzen mit concentrirter Salzsäure leicht kohlige Substanzen liefern) dampft darauf mehrmals im Wasserbade mit Salzsäure möglichst zur Trockne, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln und fällt endlich das Selen durch schweflige Säure. Ein Uebelstand ist hierbei, dass das salpetersaure Kali, wie bekannt, sehr schwer durch Salzsäure zersetzt wird, was zur vollständigen Fällung des Selen erforderlich ist. Als Selenäthyl, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, in dieser Weise analysirt wurde und mit Salzsäure 3 Mal zur Trockne gedampft worden war, fällte schweflige Säure nur etwas über $\frac{9}{10}$ des gesammten Selen; nachdem das Filtrat noch 2 Mal mit Salzsäure abgedampft worden war, wurde der Rest annähernd erhalten, so dass man 57,15 p.C. statt der theoretischen 57,82 p.C. fand. — Den erwähnten Uebelstand kann man dadurch umgehen, dass man statt des

chromsauren Kalis freie Chromsäure anwendet, und dieses Verfahren wurde zur Analyse der im Folgenden beschriebenen Verbindungen vorzugsweise angewandt. In diesem Fall aber, wie in dem vorigen, wird die Genauigkeit der erhaltenen Resultate dadurch beeinträchtigt, dass die wesentlich aus Chromchlorid bestehende Masse, wenn sie zu einem ganz dicken Syrup eingedampft ist, in Folge beginnender Zersetzung des wasserhaltigen Chlorids Blasen zu werfen anfängt (auch im Wasserbade), so dass kleine Verluste nicht zu vermeiden sind. Diese waren wohl hauptsächlich die Ursache, dass in solcher Weise ausgeführte Bestimmungen zuweilen noch um ein nicht Unbedeutendes zu niedrig ausfielen; immerhin aber nähern sie sich dem theoretischen Gehalt weit mehr als alle älteren Analysen (die von Crookes ausgenommen).

Auflösen der Substanz in Natronlauge und Einleiten von Chlor führt nicht immer zum Ziel. (S. bei dem selenxanthogensauren Kali).

Die Methode der Oxydation durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron ist nicht anwendbar, weil die vollständige Reduction der gebildeten Selensäure nicht gelingt, gehindert durch die beim Auflösen der Schmelze in Salzsäure entstehenden unverhältnissmässig grossen Quantitäten von Chlornatrium. Die Umwandlung der Selensäure in selenige Säure geschieht nur durch sehr anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und das in dieser schwerlösliche Salz umschliesst leicht selensaures Natron und entzieht es der Zersetzung. Die Reduction des Selen durch schweflige Säure muss darauf in der zur Lösung des Chlornatriums erforderlichen grossen Menge Flüssigkeit vorgenommen werden und ist daher nothwendiger Weise unvollständig. Zudem entgeht leicht ein kleiner Theil des angewandten Quecksilberoxyds der Zersetzung durch die Glühhitze und macht dann die sehr lästige Scheidung des Quecksilbers vom Selen nöthig.

Dagegen scheinen zwei andere Methoden der Zersetzung der organischen Substanz durch Glühtemperatur, über welche ich in ganz letzter Zeit einige Versuche angestellt habe, zu befriedigenden Resultaten zu führen.

Die eine ist nachgebildet einer Methode der Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen, welche in letzter Zeit von Kolbe und seinen Schülern angewandt worden ist, ohne dass jedoch meines Wissens über das Detail der Ausführung etwas veröffentlicht wurde. — Die betreffende Substanz wird in einem Glasrohr im Sauerstoffstrom verbrannt und die Dämpfe über glühenden Kalk geleitet, dieser darauf in Salzsäure gelöst, durch anhaltendes Erhitzen der selenensaure Kalk vollständig in selenigsauren umgewandelt, und durch schweflige Säure das Selen gefällt. Bei der Leichtlöslichkeit des Chlorcalciums kann diese Fällung in einem ziemlich kleinen Flüssigkeitsvolumen vorgenommen werden, was für ihre Vollständigkeit von Wichtigkeit ist. Bei einer Analyse wurden über 99 p.C. des theoretischen Selengehalts gefunden. Leider ist die Ausführung, so wie sie angegeben wurde, ausserordentlich schwierig, bei flüchtigen Flüssigkeiten sogar fast unmöglich, weil der Sauerstoff mit den Dämpfen der Substanz leicht ein explosives Gemisch bildet. Bei Anwendung von Luft statt des Sauerstoffs entsteht leicht etwas Selencalcium, welches dann durch Glühen in Sauerstoff nicht mehr vollständig oxydirt wird. Ob es gelingt, durch sehr langsames Vorschreiten der Erhitzung dessen Bildung doch zu verhindern, müssten weitere Versuche lehren. Jedenfalls aber wird es möglich sein, dasselbe nach dem Eintragen des Kalks in Wasser durch Einleiten von Chlor zu oxydiren. Es würde das wenn auch eine immerhin etwas lästige so doch keine gar erhebliche Complication des Verfahrens sein, da die Menge des Kalks, welcher als Chlorkalk in Lösung gebracht werden müsste, nicht mehr als einige Gramme zu betragen braucht.

Endlich wurde ein Versuch nach dem Verfahren von Siemens gemacht. Ich wandte sogenanntes Zweifach-Selenäthyl, $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, an. Dasselbe wurde im Kohlensäurestrom über glühende Kupferdrehschpäne getrieben, das gebildete Selenkupfer und das überschüssige metallische Kupfer in Königswasser gelöst, zur Trockne gebracht, zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt mit Salzsäure abgedampft, endlich das Selen durch schweflige Säure gefällt und zur Entfernung etwa mit gefällten Kupferchlorürs mit sehr verdünntem Ammoniak ge-

waschen. Eine Unannehmlichkeit ist, dass die Lösung von Kupferchlorid bei Zusatz von schwefliger Säure sich schwarz färbt, so dass man nicht erkennen kann, ob die Fällung des Selen beendigt ist, ob es sich gut abgesetzt hat und ob nichts davon durch das Filter geht. — Statt 73,26 p.C. wurden 70,49 p.C. erhalten. Der Verlust betrug bei der angewandten kleinen Menge 5 Mgrm. und würde wohl geringer ausgefallen sein, wenn nicht die Arbeit dadurch erschwert worden wäre, dass eine viel grössere Menge Kupfer angewandt worden war, als nöthig gewesen wäre. Es wird nämlich alles Selen schon in einer Schicht von wenigen Millimetern Länge zurückgehalten. Es gewährt das den Vortheil, dass bei Anwendung einer nur eben hinreichenden Menge von Kupfer keine grosse Quantität von Kupferchlorid erzeugt wird, welches, zur Trockne gehend, zu festen harten Klumpen zusammenballt, welche leicht Salpetersäure zurückhalten. Ich glaube daher, dass bei geeignetem Verfahren diese Methode zu befriedigenden Resultaten führen wird.

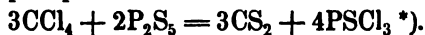
4) Selenkohlenstoff. Selenxanthogensäure.

Selen verbindet sich bekanntlich nicht, wie der Schwefel, in der Glühhitze direct mit Kohle. Ich habe mich überzeugt, dass auch wenn man die Dämpfe von seleniger Säure über in einem Porcellanrohr zur hellsten Rothgluth erhitzte Kohlen leitet, nicht das Selen im Momente seiner Reduction mit Kohlenstoff in Verbindung tritt.

Berzelius giebt beiläufig an, dass bei der Darstellung von Selencyankalium durch Zusammenschmelzen von Selen mit wasserfreiem Blutlaugensalz mit dem entweichenden Stickstoff Dämpfe von Selenkohlenstoff fortgehen, ohne jedoch diese Angabe weiter zu begründen. Der Selenkohlenstoff könnte hierbei nur aus der Einwirkung von überschüssigem Selen auf in der Reaction gebildetes Kohleisen entstehen. Ich schmolz daher wasserfreies Blutlaugensalz in einer mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbundenen Retorte mit doppelt so viel Selen zusammen, als zu seiner Verwandlung in Selencyankalium erforderlich ist. Es wurde nicht die geringste Menge von Flüssigkeit erhalten und auch der mir bereits aus

den folgenden Versuchen bekannte charakteristische Geruch des Selenkohlenstoffs konnte nicht bemerkt werden. Nur ganz zu Ende der Operation trat ein brennbares Gas auf, dessen Menge indess so gering war, dass es nur die Vorlage erfüllte und aus deren Tubulus nichts davon entwich. Dem Geruch nach war dasselbe Cyangas. Die blaue Flamme, mit der es verbrennt, hat wahrscheinlich Berzelius veranlasst, Selenkohlenstoffdampf darin anzunehmen.

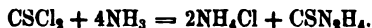
Dagegen ist es mir gelungen, den Selenkohlenstoff durch Wechselersetzung aus dem Vierfach-Chlorkohlenstoff darzustellen. — Gegen Schwefel wird das Chlor des Chlorkohlenstoffs ziemlich leicht ausgetauscht. Leitet man seinen Dampf, gemischt mit Schwefelwasserstoff, durch ein schwach glühendes Rohr, so entsteht, wie von Kolbe angegeben worden, Chlorschwefelkohlenstoff, CSCl_2 . Ebenso erhält man denselben, wenn man Chlorkohlenstoff über glühendes Schwefelblei oder Schwefelcadmium, und besonders leicht, wenn man ihn über erhitztes Schwefelquecksilber treibt; und der gebildete Chlorschwefelkohlenstoff geht, besonders wenn man die Operation mit dem Destillate wiederholt, grossentheils weiter in Schwefelkohlenstoff über. Auch schon bei niedrigerer Temperatur kann Chlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff umgewandelt werden, indem man ihn im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefelphosphor auf 200° erhitzt:



*) Ebenso kann man umgekehrt Schwefelkohlenstoff durch Phosphorchlorid in Chlorkohlenstoff umwandeln:



Carius giebt an, dass auf diesem Wege durch glatte Reaction Chlorschwefelkohlenstoff erhalten werde. Ich habe vielfache Versuche an gestellt, diese Reaction zu realisiren, indem ich die Mengenverhältnisse, die Temperatur, die Zeit der Einwirkung variierte, indess niemals die geringste Spur von Chlorschwefelkohlenstoff nachweisen können, obgleich dieser, wenn vorhanden, durch eine sehr scharfe Reaction entdeckt werden kann. Es liefert derselbe nämlich, mit wässrigem Ammoniak einige Augenblicke geschüttelt (statt des zunächst zu erwartenden isomeren Sulfoharnstoffs) Schwefelcyanammonium, welches an der Eisenreaction erkannt werden kann:



Dieselben Reactionen wurden zur Darstellung des Selenkohlenstoffs versucht. Selenphosphor, P_2Se_5 , mit Chlorkohlenstoff auf 200° erhitzt, löst sich darin auf und krystallisirt beim Erkalten in schwarzen Nadeln wieder heraus; eine Einwirkung findet nicht statt. Ebenso wenig wirkt der Dampf von Chlorkohlenstoff auf Selenphosphor oder auf Selenmetalle ein, welche sich in einer bis zu beginnendem Glühen erhitzten Glasröhre befinden. Als jedoch *feuchter* Chlorkohlenstoffdampf über erhitzten Selenphosphor geleitet wurde, so dass er auf den so aus dem letzteren gebildeten Selenwasserstoff im Entstehungsmoment einwirkte, trat die gewünschte Reaction ein. Es entstand nicht, wie nach der Analogie mit dem Schwefel vermuthet werden könnte, Chlorselenkohlenstoff, sondern nur Selenkohlenstoff. Doch ist die Ausbeute nur ausserordentlich gering.

Zur Darstellung des Selenphosphors wurden 5 At. Selen mit 2 At. amorphem Phosphor aufs innigste gemischt und in kleinen Kölbchen erhitzt. Die Vereinigung geht ruhig vor sich (während die Bildung der entsprechenden Schwefelverbindung mit fast explosionsartiger Heftigkeit geschieht). Die entstandene schwarze glasige Masse lässt sich nach dem Erkalten nicht vom Glase ablösen und wurde mit diesem in grobe Stücke zerschlagen*).

Zur Darstellung des Selenkohlenstoffs wurde folgender-

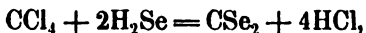
Ueberhaupt ist der Chlorschwefelkohlenstoff ein ausserordentlich reactionsfähiger Körper, der sich dem Phosgen völlig analog zu verhalten scheint. So verschwindet, wenn er mit Amylen gemischt wird, nach einiger Zeit seine gelbe Farbe und sein charakteristischer Geruch, offenbar indem durch Addition ein gechlortes Sulfocaproylchlorid, $C_6H_{10}SCL_2$, gebildet wird (wie aus Aethylen und Phosgengas Chlorpropionylchlorid (Lactylchlorid) entsteht). Es ist mir bisher trotz vielfacher Versuche nicht gelungen, den Chlorschwefelkohlenstoff rein zu erhalten, doch beabsichtige ich dieselben fortzusetzen und eventuell diesen interessanten Körper und seine Reactionen einem eingehendem Studium zu unterwerfen.

*) Es ist nothwendig, sich hierbei auf das Sorgfältigste davor zu schützen, dass nicht verstäubte Theilchen der Substanz in Mund und Nase gelangen, weil sie auf die Schleimhäute in Folge der Zersetzung durch Wasser die Wirkungen des Selenwasserstoffs ausüben.

maassen verfahren. Ein 100 – 150 Grm. Chlorkohlenstoff CCl_4 und darüber eine hohe Schicht Wasser enthaltender Kolben stand mittelst zweier durch den Kork führender Röhren einerseits mit einem Döbereiner'schen Wasserstoffentwicklungsapparat, andererseits mit einem weiten in seinem vorderen Theile mit Selenphosphor gefüllten Verbrennungsrohr in Verbindung; ausserdem ging noch durch den Kork bis auf den Boden des Kolbens ein drittes Rohr, dessen oberes, ein Stückchen Kautschukschlauch tragendes Ende gewöhnlich mit einem Glasstopfen verschlossen war, aber auch nach Bedarf mit einem Trichter verbunden werden konnte. In das hintere Ende des Verbrennungsrohrs war mittelst eines Korkes ein langes ziemlich weites, schräg abwärts laufendes Glasrohr eingesetzt, welches als Kühler diente und in dem dreifach durchbohrten Kork eines leeren, von kaltem Wasser umgebenen Kolbens endigte. In der zweiten Durchbohrung dieses Korkes steckte ein bis auf den Boden reichendes, heberartig gekrümmtes Rohr, welches gewöhnlich durch einen kleinen Korkstopfen verschlossen war, in der dritten Durchbohrung ein senkrechtes Kühlrohr. Die aus diesem letzteren austretenden Gase strichen nach einander durch Wasser, wässrige und alkoholische Kalilauge, welche Chlorwasserstoff, Selenwasserstoff und etwa bis hierher geführte Selenkohlenstoffdämpfe absorbirten. Für vollkommen luftdichten Verschluss des ganzen Apparats musste des giftigen Selenwasserstoffs wegen Sorge getragen werden.

Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, wurde das Verbrennungsrohr zu beginnender Rothgluth erhitzt, bei welcher der Selenphosphor noch nicht zu verdampfen beginnt. Dann wurde, während immer Wasserstoff in ganz langsamem Strome durch den Apparat strich, der Chlorkohlenstoff zu gelindem Sieden erhitzt, so dass er im Laufe einiger Stunden über den Selenphosphor destillirte. Indem die Dampfblasen durch die über dem Chlorkohlenstoff befindliche Wasserschicht traten, sättigten sie sich mit Wasserdampf, der aus dem Selenphosphor Selenwasserstoff und Phosphorsäure erzeugte, von welcher letzteren sich allmählich eine concentrirte wässrige Lösung in dem Rohr ansammelte. Der Selen-

wasserstoff wirkte in der Hitze auf den Chlorkohlenstoff nach der Gleichung:



aber nur zu einem kleinen Antheil, während der bei weitem grössere Theil wirkungslos verloren ging. Der Chlorkohlenstoff CCl_4 zerfällt bei der eingehaltenen Temperatur zu einem sehr grossen Theil in die feste Verbindung C_2Cl_6 und Chlor, welches letztere aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff erhebliche Mengen von Chlorselen erzeugt. Man darf die Temperatur nicht allzuhoch steigern, weil sonst der flüssige Chlorkohlenstoff grösstentheils in den festen verwandelt werden würde, welcher obenein leicht die Röhren verstopft, so dass man zur Unterbrechung der Operation genöthigt wird. Man darf indess diese Zersetzung andererseits auch nicht gar zu sehr durch Erniedrigung der Temperatur einschränken wollen, weil dann gleichzeitig auch die Bildung des Selenkohlenstoffs auf ein Minimum reducirt wird; es muss das Destillat noch von Chlorselen intensiv roth gefärbt sein. Da es schwer ist, die richtige Temperatur einzuhalten, und dabei während der Operation die Menge des gebildeten Selenkohlenstoffs der reichlich auftretenden Nebenproducte wegen schwer beurtheilt werden kann, habe ich zuweilen mit Aufopferung vielen Materials Tage lang fast ohne Resultat gearbeitet.

War aller Chlorkohlenstoff in die Vorlage überdestillirt, so wurde deren Inhalt, ohne den Apparat auseinander zu nehmen oder die Erhitzung des Verbrennungsrohres zu unterbrechen, in den ersten Kolben zurückgegeben. Es wurde zu diesem Zweck der Stopfen des durch den Kork der Vorlage gehenden heberförmigen Rohrs gelüftet, und, nachdem der gewöhnliche Ausweg der Gase durch einen Quetschhahn verschlossen war, durch verstärkten Wasserstoffstrom der Inhalt in einen untergesetzten Kolben getrieben und dann durch den Trichter in den ersten Kolben zurückgegossen. Es drang hierbei nur wenig Selenwasserstoff in den Arbeitsraum.

Ab und zu musste der Apparat auseinander genommen und neuer Selenphosphor in das Rohr gegeben werden, nachdem die entstandene Phosphorsäurelösung aus demselben

entfernt worden war. Häufig veranlasste die allmähliche Ansammlung der letzteren an den kälteren Stellen des glühenden Rohrs ein Springen desselben. Einathmen von Selenwasserstoff war dann nicht zu vermeiden *). Auch mussten ab und zu die von dem Chlorwasserstoff stark angegriffenen Korke erneuert und die als Kühler dienende Röhre von dem darin verdichteten festen Chlorkohlenstoff gereinigt werden.

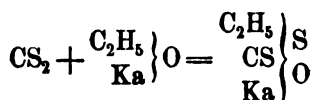
Nachdem die Operation etwa eine Woche lang jeden Tag vom Morgen bis zum Abend fortgesetzt worden war und das Volumen des angewandten Chlorkohlenstoffs sich etwa auf ein Fünftel vermindert hatte, wurde die resultirende Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, darauf mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler mit Wasser gekocht, um das Chlorselen zu zerstören, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg von 77° (dem Siedepunkt des Chlorkohlenstoffs) stetig bis über 100° , in der Retorte blieb fester Chlorkohlenstoff zurück und auch der höchst siedende Theil des Destillats liess, bei Verdunsten einer Probe, viel davon zurück. Das Destillat ist hell grünlichgelb gefärbt, etwa wie eine alte Lösung von Blutlaugensalz. Kalilauge, damit gekocht, färbt sich schon in wenigen Minuten dunkelbraun durch Bildung von Selenkalium. Die Flüssigkeit besitzt einen sehr charakteristischen, unangenehmen Geruch, der in sehr grosser Verdünnung auffallend an Schwefelkohlenstoff erinnert, in grösserer Concentration aber äusserst stechend ist und aufs heftigste zu Thränen reizt. Auch greift längeres Arbeiten

*) Ich versuchte daher den Selenphosphor ganz aus dem Rohre zu entfernen und durch Kochen desselben mit Wasser den nöthigen Selenwasserstoff zu erzeugen; die Entwicklung ist dann aber viel zu träge. Der mit weit überwiegenden Mengen von Wasserstoff gemischte Selenwasserstoff, wie er durch Erhitzen von Selen im Wasserstoffstrom erhalten wird, ist ebenfalls nicht anwendbar, weil er bei der langen Dauer der Operation zu viel Chlorkohlenstoff fortführen würde. Jede andere Art aber der Entwicklung dieses Gases würde für den vorliegenden Zweck weitaus zu lebhaft sein. Es wurde auch versucht, Chlorkohlenstoff mit Selenphosphor und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zu erhitzen. Es fand aber stets nach einigen Stunden Explosion statt.

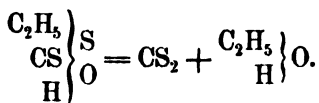
mit diesem Körper die Augen im hohen Grade an, indem es besonders ein unerträgliches Gefühl von Trockenheit derselben bewirkt. Der Geruch des Chlorkohlenstoffs tritt nur in dem ersten Theil des Destillats einigermaassen deutlich hervor. Nichtsdestoweniger verdankt diese Flüssigkeit obige Eigenschaften nur sehr geringen Beimengungen von Selenkohlenstoff. Aus der Oxydation einiger Proben mit Salpetersäure bei 200° und Fällung des Selen durch schweflige Säure ergab sich, dass sie selbst in ihren reichsten Portionen (den um 90° siedenden) nicht mehr als höchstens 1½ bis 2 p.C. Selenkohlenstoff enthält und wesentlich nur aus einer Lösung von mehr oder weniger festem in flüssigem Chlorkohlenstoff besteht. Sollte es einmal gelingen reinen Selenkohlenstoff darzustellen, so würde dieser Körper, der schon in so grosser Verdünnung sehr lästige Eigenschaften zeigt, jedenfalls mit der grössten Vorsicht gehandhabt werden müssen.

An eine Reindarstellung durch Fractioniren war unter den vorliegenden Umständen nicht zu denken; denn obgleich bei mehreren Darstellungen zusammen circa ¾ Pfund Chlorkohlenstoff verwandt wurden, habe ich im Ganzen sicher nicht mehr, als 2 Grm., vielleicht nicht einmal 1 Grm. Selenkohlenstoff unter Händen gehabt. Selbst eine concentrirtere Lösung konnte durch fractionirte Destillation nicht erhalten werden. Auch Abkühlen in einer Kältemischung führte nicht zum Ziel. Der Chlorkohlenstoff (Schmelzpunkt — 25° nach Regnault) erstarrte zwar grösstentheils, sog aber die zurückbleibende Flüssigkeit so auf, dass sie nicht getrennt werden konnte.

Schwefelkohlenstoff zu alkoholischer Kalilösung gefügt erzeugt bekanntlich xanthogensaures Kali:



Durch Säuren kann aus diesem Salz die Xanthogensäure als ölige Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei gelindem Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zerfällt.



Durch dieselbe Reaction hoffte ich den Selenkohlenstoff rein erhalten zu können. Die ihn enthaltende Flüssigkeit wurde mit alkoholischer Kalilösung versetzt, worauf sie sich bald tief roth färbte, dann wurde durch Wasserzusatz der Chlorkohlenstoff ausgefällt. Die klare wässerige Lösung, welche etwas knoblauchartig roch, wurde davon getrennt, mit Salzsäure versetzt und zunächst einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Sie nahm dabei sehr deutlich den stechenden Geruch der angewandten Flüssigkeit (d. h. des Selenkohlenstoffs) an. Nach einiger Zeit färbte sie sich dunkler. Als sie mit aufgesetztem Kühlrohr erwärmt wurde, überzog sich der untere Theil desselben und der Hals des Kolbens mit einer dünnen hellbraunen glänzenden Haut, welche vom Glase abglöst werden konnte, mit blauer Selenflamme brannte, sehr schwer flüchtig und in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Ihre Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend. In der Flüssigkeit schied sich eine dunkle zusammenballende feste Masse aus, welche von einem Oel durchtränkt war. Sie wurde von der wässerigen Flüssigkeit mechanisch getrennt, in ein enges unten zugeschmolzenes Glasrohr gegeben, letzteres in seiner Mitte umgebogen und am anderen Ende ebenfalls zugeschmolzen. Als der die Substanz enthaltende Schenkel durch Wasserdampf erhitzt, der andere kalt gehalten wurde, ging langsam eine goldgelbe Flüssigkeit über von einem scheusslichen, furchtbar intensiven Geruch, der sehr stark an den des Xanthogensäure-Aethers erinnert, denselben aber, wie überhaupt alle mir bekannten Gertiche, an Widerlichkeit weit übertrifft. Die zurückbleibende feste Masse sah kohleartig und amorph aus und enthielt Selen beigemengt. Sie wurde nicht untersucht. Das Destillat wurde in den etwas Chlorcalcium enthaltenden Schenkel eines Rohres, wie das obige, gebracht und nach 24 Stunden in der angegebenen Weise destillirt. Es war mir erst zwei Tage nachher möglich, die Analyse desselben vorzunehmen, nach welcher Zeit es bereits etwas verändert war, da es sich tief roth gefärbt hatte. Die

ganze, nur sehr geringe Menge wurde zu einer Verbrennung verwandt.

0,0632 Grm. mit einem Gemisch von 5 Th. CuO und 1 Th. PbO im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,0272 H₂O und 0,0525 CO₂.

	C ₂ H ₁₀ Se ₂ O	Gef.
C	24,49	22,67
H	4,15	4,78
Se	64,90	—
O	6,53	—
	<hr/> 100,00	

Hiernach war die Substanz der etwas verunreinigte Aether der der Xanthogensäure entsprechenden Selenverbindung, welche ich als Selenxanthogensäure bezeichnen will.

Es war also jedenfalls nur wenig Selenkohlenstoff regenerirt worden, von welchem etwas noch in jenem Aether enthalten sein mochte, woraus das Deficit der Kohlenbestimmung sich erklären liesse. Etwas Selenkohlenstoff war in der wässrigen Flüssigkeit gelöst geblieben; als diese nämlich mit ganz wenig Chlorkohlenstoff ausgeschüttelt wurde, nahm derselbe die erwähnte grünliche Färbung und den stechenden Geruch an, welche jenem eigenthümlich sind.

Da somit auch die Hoffnung, aus der Selenxanthogensäure den Selenkohlenstoff rein darzustellen, fehlschlug, habe ich überhaupt darauf verzichten müssen, ihn zu isoliren. Dass er aber bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Selenwasserstoff wirklich entstanden war, scheint mir dadurch hinreichend erwiesen, dass die hierbei resultirende Flüssigkeit mit alkoholischem Kali selenxanthogensaures Kali erzeugte, wie die unten folgenden Analysen beweisen. Es war dieses Salz bei dem oben angegebenen Verfahren nur in Lösung erhalten worden, weil alkoholisches Kali im Ueberschuss angewandt wurde und das Salz in Alkohol, selbst wenn er mit viel Chlorkohlenstoff gemengt ist, sich sehr leicht löst. Durch freiwillige Verdunstung einer solchen Lösung wurde es in dem xanthogensauren Kali ähnlichen Nadeln von rothgelber Farbe erhalten.

Zu seiner Reindarstellung war ich genöthigt, mir eine neue Quantität der Selenkohlenstoff enthaltenden Flüssigkeit

darzustellen. Zu dieser wurde eine concentrirte Lösung von Kali in 100procentigem Alkohol getropft, so lange Ausscheidung eines festen Körpers stattfand; wenige Tropfen genügten. Es fiel das Kalisalz in gelben verfilzten Nadelchen, welche auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwas Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich. Es riecht immer etwas nach Selenxanthogensäureäther, färbt sich nach kurzer Zeit leicht etwas dunkler und ist dann nicht mehr ganz ohne Rückstand in Wasser löslich. In wässriger alkalischer Lösung mit essigsauerm Blei erwärmt, erzeugt es Selenblei. Seine Lösung entfärbt eine Lösung von Jod in Jodkalium und trübt sich gleichzeitig. Der Vorgang ist offenbar derselbe, welcher bei Zusatz von Jod zu einer Lösung von xanthogensauerm Kali stattfindet, wobei Jodkalium gebildet wird und das Supersulfid des Xanthogensäureradicals $(C_3H_5OS)_2S_2$ niederfällt.

Eine Portion des selenxanthogensauren Kalis wurde, um das Selen zu bestimmen, in Kalilauge gelöst, Chlor eingeleitet, mit Salzsäure zur Trockne gedampft, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure erwärmt. Es fiel nichts. Auch nachdem nun mit kohlen-sauerm Natron neutralisirt und mit Salpeter geschmolzen worden war, konnte kein Selen abgeschieden werden. Offenbar war durch Chlor dieselbe Substanz gebildet worden, welche durch Jod entsteht, und hatte sich beim Eindampfen verflüchtigt.

0,1460 Grm. des Salzes wurden mit saurem chromsauren Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bei 200° oxydirt, und das Selen durch schweflige Säure gefällt. Es wurden 0,0850 Grm. Selen erhalten.

0,1260 Grm. mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,0225 H_2O und 0,0555 CO_2 . Aus dem im Porcellanschiffchen gebliebenen, 0,0571 Grm. betragenden Rückstand wurden durch Salzsäure weitere 0,0015 Grm. CO_2 ausgetrieben, entsprechend 0,0047 kohlen-sauerm Kali, welche neben 0,0524 selensaurem Kali darin enthalten waren und nach der wahrscheinlichsten Annahme aus dem zur

Fällung des Salzes überschüssig angewandten, nicht ganz vollständig fortgewaschenen Kali herstammten. Die Analyse ist daher auf 0,1203 Grm. Substanz berechnet (= 0,1260 — 0,0047)*).

	$C_3H_6Se_2OKa$	Gef.	
C	14,12	—	12,92
H	1,96	—	2,08
Se	62,36	58,21	—
O	6,27	—	—
Ka	15,30	—	15,34
	<hr/>		
	100,00		

Die bedeutende Differenz in der Selenbestimmung erklärt sich wohl zum grösseren Theil daraus, dass ich, da ich zum ersten Mal eine solche in einer organischen Substanz ausführte, die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln noch nicht kannte. Eine Wiederholung derselben wäre daher allerdings wünschenswerth gewesen; aber mein Material an Selenkohlenstoff war erschöpft und ich konnte mich nicht entschliessen, die ausserordentlich mühsame und viel Material kostende Darstellung dieses Körpers noch einmal vorzunehmen, um so weniger, als bei derselben ein wiederholtes Einathmen des so furchtbare Zustände hervorbringenden Selenwasserstoffs bei aller Vorsicht nicht ganz zu vermeiden ist. Ein Zweifel über die Zusammensetzung des selenxanthogensauren Kalis und demzufolge über die Existenz des Selenkohlenstoffs scheint mir indess auch so ausgeschlossen durch die mitgetheilten Analysen des erwähnten Kalisalzes und des Aethers, wie durch die Darstellungsweise der besprochenen Körper und ihre Eigenschaften. Nur darauf mag noch hingewiesen werden, dass neben dem Selenkohlenstoff nicht, wie bei dem Schwefel, eine zwischen ihm und dem Chlorkohlenstoff in der Mitte stehende Verbindung $CSeCl_2$ entsteht. Es hätte sonst das Kalisalz stark mit Chlorkalium verunreinigt sein müssen.

*) Nimmt man dagegen an, dass das kohlen-saure Kali erst bei der Analyse entstanden ist, so berechnen sich aus derselben 12,34 C, 2,00 H, 14,76 Ka. Uebrigens mochte das Salz auch mit etwas Chlorkalium, entstanden durch Zersetzung von etwas Chlorkohlenstoff, verunreinigt sein.

5) Versuche zur Darstellung eines Selenteträthyls und Schwefelteträthyls.

Obgleich Schwefel und Selen in den meisten Verbindungen zweiwerthig auftreten, so erscheinen sie doch in anderen vierwerthig. In den Anhydriden der schwefligen und selenigen Säure könnten die Elemente noch als diaffin angesehen werden, wenn man gegenseitige Bindung von Sauerstoffaffinitäten annimmt. Das Schwefelsäure-Anhydrid, die Salze und Aether der schwefligen und selenigen, der Schwefel- und Selensäure bieten für die Annahme der Zweiwerthigkeit schon grössere Schwierigkeiten. Dagegen giebt es einige organische Schwefelverbindungen, deren Constitution mit der Bivalenz des Schwefels durchaus nicht vereinbar ist. So die Aethylschwefelsäure, welche durch Oxydation des Mercaptans oder des sogenannten Zweifach-Schwefeläthyls, $S_2(C_2H_5)_2$, gebildet wird, und von deren Constitution unten ausführlicher

die Rede sein soll (wahrscheinlich ist sie $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ S < \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \\ | \\ OH \end{array}$), die äthyl-

schweflige Säure $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ S = O \\ | \\ OH \end{array}$, welche bei Einwirkung von schwef-

liger Säure auf Zinkäthyl entsteht; ferner das Diäthylsulfon, welches ganz und gar nicht den Charakter eines Aethers besitzt, die Aethylradicale also nicht mittelst Sauerstoff, sondern direct an Schwefel gebunden enthält, so dass ihm die

Formel $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ S < \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$ zukommt.

Es sind ferner einige Verbindungen des Schwefels und Selens mit vier monaffinen Elementen oder Radicalen bekannt: das Selenchlorid $SeCl_4$, ein Selenäthylchlorid, $Se(C_2H_5)_2Cl_2$, wie auch das entsprechende Bromid und Jodid, ein Schwefel-

methylbromid, $S(CH_3)_2Br_2$; endlich das Triäthylsulfinjodür, $S(C_2H_5)_3J$ (Additionsproduct von Schwefeläthyl und Jodäthyl), wie auch die entsprechende Selenverbindung. Diejenigen Chemiker, welche an der Zweiwerthigkeit des Schwefels und Selens festhalten, müssen diese Verbindungen für sogenannte „molekulare Aneinanderlagerungen“ erklären, eine Bezeichnung, mit der immerhin etwas unbestimmte Begriffe verbunden werden, die indess wenigstens das aussagt, dass die in Rede stehenden Verbindungen in Dampfform nicht bestehen können. Nun kann zwar das Selenchlorid durch Sublimation unverändert wiedererhalten werden; eine Bestimmung der Dampfdichte ist indess noch nicht ausgeführt und es ist daher sehr wohl möglich, dass wie beim Salmiak während des Verdampfens ein Zerfallen eintritt und nur die im Dampfzustande getrennten Bestandtheile bei der Abkühlung sich zu der ursprünglichen Verbindung wieder vereinigen. Die oben angeführten, organische Radicale enthaltenden Verbindungen sind in der That nicht unzersetzt destillirbar. Das Schwefelmethylbromid habe ich nicht unter Händen gehabt; die entsprechende Aethylverbindung aber ist sehr leicht zersetzbar. Das Selenäthylchlorid, obgleich sonst weit beständiger, zerfällt doch bei dem Versuche, es zu destilliren. Es entweichen Ströme von Chloräthyl, gleichzeitig destillirt etwas einer bräunlich gelben, unangenehm riechenden, selenhaltigen Flüssigkeit über (wahrscheinlich im Wesentlichen $Se(C_2H_5)Cl$), während ein anderer Theil derselben von dem Chloräthyl fortgeführt wird, und in der Retorte bleibt etwas einer dunkelbraunen kohligen Masse und Selen zurück. Das Triäthylsulfinjodür beginnt schon bei 100° in Schwefeläthyl und Jodäthyl zu zerfallen.

Es wäre somit von nicht geringem Interesse gewesen, ein Schwefel- oder Selenteträthyl darstellen zu können. Eine solche Verbindung, wenn sie unzersetzt destillirbar wäre, würde schon ohne Dampfdichtebestimmung für eine feste chemische Verbindung angesehen werden müssen; denn wenn sie bei dem Uebergange in den Gaszustand in $S(C_2H_5)_2$, resp. $Se(C_2H_5)_2$, und $(C_2H_5)_2$ zerfiel, so wäre eine Wiedervereinigung dieser Körper bei den schwachen Verwandtschaften des

Diäthyls und bei seiner Neigung, in Aethylen- und Aethylwasserstoff zu zerfallen, nicht wohl denkbar.

Es wurde zuerst versucht, mittelst Zinkäthyl die Tetraäthylverbindung des Selen darzustellen. Da bekanntlich intermediäre Körper, wenn einmal gebildet, oft geringe Neigung zeigen, in die Endglieder sich zu verwandeln, musste auf die Möglichkeit Rücksicht genommen werden, dass in dem Selenchlorid leichter alles Chlor gegen Aethyl ausgetauscht werde, als in dem Selenäthylchlorid, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, welches zwischen ihm und dem gewünschten Selentetraäthyl in der Mitte steht. Es wurde daher Selenchlorid in Zinkäthyl eingetragen, und zwar zunächst, ohne dass dieses vorher verdünnt worden wäre. Der das Zinkäthyl enthaltende Kolben war mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes an das untere Ende eines Liebig'schen Kühlers angefügt, in dessen obere Oeffnung ein abwärts gehendes Rohr eingesetzt war, welches unter Quecksilber mündete. Die andere Durchbohrung des Korkes trug ein kurzes weites Glasrohr, welches durch ein Stück Kautschukschlauch mit dem das Chlorselen enthaltenden Kölbchen verbunden war. Der Apparat war mit Kohlensäure gefüllt. Das Selenchlorid wurde in das durch Wasser kalt gehaltene Zinkäthyl in kleinen Portionen eingeschüttet, so dass letzteres überschüssig blieb. Die unter starker Erhitzung vor sich gehende Einwirkung war ausserordentlich lebhaft, aber sehr unregelmässig, indem das eingetragene Chlorid zuweilen von festen Umsetzungsproducten eingehüllt wurde und dann grössere Mengen desselben, welche so der Reaction entgangen waren, später gelegentlich zu explosionsartiger Wirkung kamen. Es entwichen Mengen von Gasen, welche mit sehr leuchtender Flamme brannten. Die schliesslich im Kolben sich vorfindende Masse enthielt, neben Chlorzink und einer übelriechenden organischen Substanz, unerwarteter Weise viel grüngelbes Selenzink. Die Reaction war offenbar viel zu heftig gewesen. Es wurde daher der Versuch mit Zinkäthyl wiederholt, welches etwa mit seinem fünffachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt war. Es bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, deren untere wieder leicht das hineinfallende Chlorselen der Einwirkung des

in der oberen enthaltenen Zinkäthyls entzog, weshalb anhaltend vorsichtig geschüttelt wurde. Nach Beendigung der Operation wurde der Kolben an das obere Ende des Kühlers angefügt, der Aether abdestillirt und, um die Reaction sicher zu vollenden, noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der abdestillirte Aether zurückgegossen. Nach einigen Stunden verwandelte sich die untere schwere Flüssigkeit in eine zähe Masse, von welcher die ätherische Lösung abgegossen werden konnte. Letztere wurde zur Zersetzung des etwas überschüssig angewandten Zinkäthyls mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen war, blieb in der Retorte nur wenig Flüssigkeit zurück, welche durch Fractioniren wesentlich in zwei Theile zerfiel, beide farblose Flüssigkeiten. Der erste siedete zwischen 100 und 115°, roch nach Selenäthyl (welches bei 107—108° siedet), brannte mit blauer Selenflamme und gab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche sich den für Selenäthyl verlangten nähern. Der andere Theil enthielt kein Selen, siedete unter geringer Zersetzung bei 170—180°, roch heftig nach Zinkäthyl und brannte mit sehr leuchtender Flamme unter Zurücklassung von etwas Zinkoxyd und schwarzem metallischen Zink *).

Das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Selenchlorid war hiernach in der in Aether unlöslichen Masse enthalten. Letztere ist sehr leicht in Wasser löslich. Sie besteht aus einem selenhaltigen Körper und aus Chlorzink, welches die Reindarstellung des ersteren erschwert. Dasselbe Product wurde leicht rein erhalten, als man statt des Selenchlorids Selenäthylchlorid auf Zinkäthyl wirken liess.

Die Darstellung des Selenäthyls, welches hierfür den Ausgangspunkt bildet, gelingt am leichtesten, wenn man Selenphosphor, P_2Se_5 , welcher von überschüssigem Selen frei ist, in Stücken in eine concentrirte gemischte Lösung von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Kali einträgt und zum Sieden erhitzt. Das Kali erzeugt aus dem Selenphosphor sehr leicht

*) Ich denke über diesen Körper bald an anderer Stelle zu berichten.

phosphorsaures Kali und Selenkalium, welches letztere mit dem ätherschwefelsauren Kali sich umsetzt unter Bildung von Selenäthyl, das mit den Wasserdämpfen übergeht. Ein kleiner Theil des Selens geht dabei allerdings für die Reaction verloren. Die in dem Kolben zurückbleibende Flüssigkeit nämlich enthält noch etwas Selen in Lösung. Sie giebt, mit Ausnahme von einer, alle Reactionen des Selenkaliums. Chlorwasserstoffsäure treibt Selenwasserstoff aus, Salpetersäure fällt Selen unter Entweichen von Stickoxyd, essigsäures Blei und andere Metallsalze fällen, besonders in der Wärme, Selenmetalle. Aber durch Hindurchleiten von Luft, selbst wenn dasselbe 24 Stunden fortgesetzt wird, kann das Selen nicht, oder doch nur zu einem kleinen Theil (soweit es wirklich einem Rückstande von Selenkalium angehört) ausgefällt werden. Eine Flüssigkeit von ganz denselben Eigenschaften wird erhalten, wenn man Selenphosphor nur mit Kalilauge kocht und das entstandene Selenkalium durch einen Luftstrom zersetzt. Wahrscheinlich enthält sie ein phosphorsaures Kali, in welchem der Sauerstoff theilweise oder vollständig durch Selen ersetzt ist*), welches unter den erwähnten Umständen (bei Einwirkung von Säuren oder Metallsalzen) gegen Sauerstoff ausgetauscht wird.

Das von Wöhler zuletzt empfohlene Verfahren, für die Darstellung von Selenäthyl das Selenkalium durch Mischen einer Lösung von selenigsaurem Kali mit Kohlenpulver, Eindampfen und Glühen zu erzeugen, liefert fast gar kein Einfach-Selenkalium. Die von der Kohle hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit kann nicht unterhalb der Temperatur ausgetrieben werden, bei welcher die Reduction des selenigsauren Kalis vor sich geht, und wirkt dann oxydirend auf das gebildete Selenkalium, so dass Mehrfach-Selenkalium entsteht. Gleichzeitig tritt etwas Selenwasserstoff auf. Kocht man die erhaltene Schmelze mit ätherschwefelsaurem Kali, so entsteht fast nur Zweifach-Selenäthyl. Wöhler selbst hat auf diese Weise so reines Zweifach-Selenmethyl erhalten,

*) Eine ebenfalls nur in ihren Salzen beständige Schwefelphosphorsäure hat Würtz durch Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Alkali dargestellt.

dass er die Oxydationsproducte des letzteren Körpers als die des Einfach-Selenmethyls beschreibt, welche letzteren in so geringer Menge auftraten, dass sie übersehen wurden.

Auch auf dem oben angegebenen Wege erhält man das Selenäthyl, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nicht ganz frei von $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, doch kann es durch fractionirte Destillation aus einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse leicht davon getrennt werden. Aus 80 Grm. Selen wurden in dieser Weise 120 Grm. rohes Selenäthyl erhalten, welches durch dreimalige Destillation in 20 Grm. reines Zweifach-Selenäthyl, wenige Gramme eines Gemisches von diesem mit Einfach-Selenäthyl und in ganz reines Einfach-Selenäthyl als Hauptproduct zerlegt werden konnte. Letzteres siedet zwischen 107 und 108° (das Zweifach-Selenäthyl bei 186°), ist vollkommen farblos und von fast angenehmem, wenn auch dem Schwefeläthyl sehr ähnlichem Geruch; die gelbe Farbe und der höchst widerliche Geruch, welche ihm gewöhnlich zugeschrieben werden, gehören dem Zweifach-Selenäthyl an.

Wird das Selenäthyl, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so geht es in salpetersaures Selenäthyl über, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure das Chlorid $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ als farblose Flüssigkeit gefällt wird (Joy). Enthielt das angewandte Selenäthyl Zweifach-Selenäthyl, so scheiden sich gleichzeitig Krystalle aus, die schon von Joy beobachtet wurden, und von denen weiter unten die Rede sein soll. Das Chlorid löst keine nennenswerthen Mengen Wasser auf und kann daher ohne vorgängiges Trocknen verwandt werden. Als es in mit Aether verdünntes Zinkäthyl getropft wurde, trat eine Reaction ein, welche soviel Wärme erzeugte, dass, wenn nicht gekühlt wurde, der Aether zu kochen begann, welche indess nicht besonders heftig war und ohne Entwicklung von Gasen verlief. Es schied sich sogleich ein fester weisser Körper ab, das einzige Product der Reaction. Der davon abgossene Aether enthielt nur das überschüssig angewandte Zinkäthyl.

Die salzartige Masse war sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirte über Schwefelsäure daraus in dünnen Blättern, welche so zähe sind wie Campher und sich schwer zer-

reiben lassen. Sie wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, in dem sie fast unlöslich sind, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

0,3540 Grm. mit CuO und PbO im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,3358 CO₂ und 0,1800 H₂O.

0,2143 Grm. gaben ebenso 0,2071 CO₂ und 0,1075 H₂O.

0,4622 Grm. mit Chromsäure und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. oxydirt und mit SO₂ gefällt, gaben 0,1321 Se.

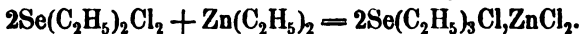
0,4060 Grm. gaben ebenso 0,1138 Se.

0,3320 Grm. in wässriger Lösung wurden in der Kälte mit salpetersaurem Silber gefällt und der erhaltene Niederschlag mit sehr verdünnter heisser Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. Es wurden so 0,3515 AgCl erhalten.

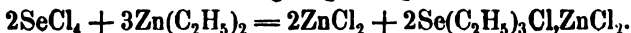
0,7640 Grm. in wässriger Lösung in der Hitze mit kohlen-saurem Natron gefällt, gaben 0,1145 ZnO.

	2Se(C ₂ H ₅) ₃ Cl + ZnCl ₂	Gef.					
C	26,67	25,86	26,36	—	—	—	—
H	5,55	5,65	5,58	—	—	—	—
Se	29,44	—	—	28,59	28,03	—	—
Cl	26,29	—	—	—	—	26,19	—
Zn	12,03	—	—	—	—	—	12,02
	<u>100,00</u>						

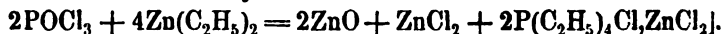
Es war demnach die Substanz eine Verbindung von Triäthylseleninchlorid (entsprechend dem Triäthylsulfinchlorid) mit Chlorzink, die sich bei der Einwirkung von Selenäthylchlorid auf Zinkäthyl durch Wechselersetzung und gleichzeitige Addition der entstandenen Producte gebildet hatte:



Bei Anwendung von Selenchlorid statt des Selenäthylchlorids war die Umsetzung folgende gewesen:



[Dieselbe hat grosse Aehnlichkeit mit der von Pebal festgestellten Umsetzungsgleichung zwischen Phosphoroxychlorid und Zinkäthyl:



Die geringe Menge Selenäthyl, welche, wie oben erwähnt, bei einem Versuche auftrat, bei dem einige Zeit im Wasser-

bade erhitzt worden war, verdankte offenbar ihre Entstehung einem theilweisen Zerfallen des Triäthylseleninchlorids in Selenäthyl und Chloräthyl. Vom Triäthylsulfinjodid ist bekannt, dass es schon unter 100° in diesem Sinne zu zerfallen beginnt.

Eine concentrirte wässerige Lösung obigen Körpers mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, lässt einen Niederschlag fallen, welcher aus Wasser umkrystallisirt, verhältnissmässig grosse und schöne Krystalle des Platindoppelsalzes liefert, wahrscheinlich von analoger Zusammensetzung, wie die von Cahours dargestellte Verbindung von Triäthylsulfinchlorid mit Platinchlorid.

Noch stimmt der erhaltene Körper mit den Triäthylsulfverbindungen in einer Eigenschaft überein, welche bisher an diesen nicht bemerkt worden zu sein scheint. Schüttet man nämlich Jod in die wässerige Lösung, so fällt ein schwarzes Oel aus, welches, je nachdem die Chlor- oder Jodverbindung angewandt wurde, ein Chlorojodid oder ein höheres Jodid zu sein scheint. Es löst sich schwer in Alkohol und selbst nicht ganz leicht in Aether. Natronlauge und reducirende Mittel, wie schweflige Säure, lösen es wieder farblos auf; es ist also nicht etwa nach der Gleichung $S(C_2H_5)_3J + J_2 = S(C_2H_5)_2J_2 + (C_2H_5)J$ aus dem Triäthylsulfinjodid durch Jod ein Gemisch von Schwefeläthyljodid und Jodäthyl entstanden, wie man nach den ähnlichen Eigenschaften des Schwefeläthyljodids und danach, dass beim Erhitzen des Körpers Jodäthyl überdestillirt, vermuthen könnte. Mit Quecksilber geschüttelt, liefert das schwarze Oel sogleich einen weissen, schwer in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, welcher keinen Schwefel (resp. Selen) mehr enthält und Geruch und sonstige Eigenschaften des Quecksilberäthyljodids, $Hg(C_2H_5)J$, besitzt. Kocht man das schwarze Oel mit absolutem Alkohol und Quecksilberjodid, so krystallisiren beim Erkalten schön gelbe Nadeln, welche eine Verbindung von Quecksilberäthyljodid mit Quecksilberjodid zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt, Quecksilberjodür und den für Quecksilberäthyljodid gehaltenen weissen Körper erzeugt.

(Eine derartige Verbindung von Quecksilbermethylojodid mit Quecksilberjodid wurde zufällig in schönen grossen Krystallen erhalten, als Jodmethyl in Berührung mit Quecksilber lange Zeit dem Licht ausgesetzt worden war.)

Auch zur Darstellung eines Schwefelteträthyls wurden einige, indess ebenfalls vergebliche Versuche angestellt. — Aus einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Schwefeläthyl, $S(C_2H_5)_2O + HNO_3$ (Saytzeff), wie sie durch Behandlung von Schwefeläthyl mit verdünnter Salpetersäure erhalten wird, fällen Chlor- oder Bromwasserstoff nicht, wie es beim Selenäthyl der Fall ist, ein Chlorid oder Bromid aus. Es wurde daher letzteres durch directe Vereinigung von Schwefeläthyl und Brom dargestellt. Lässt man in 1 Mol. Schwefeläthyl, welches mit seinem fünffachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt ist und gut gekühlt wird, durch einen in eine feine Spitze endigenden Tropftrichter, welcher in die Flüssigkeit eintaucht, langsam 2 At. Brom einfliessen, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und bald sinkt ein schweres tiefrothes Liquidum zu Boden, welches nach und nach zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Kühlt man nicht hinreichend ab, hat man weniger Aether angewandt oder lässt man das Brom zu schnell einfliessen, so bleibt das Schwefeläthylbromid flüssig, offenbar wegen Verunreinigung durch eine geringe Menge von Bromsubstitutionsproducten, deren Bildung ganz überhaupt nicht verhindert werden kann; der grösste Theil derselben bleibt indess, nebst einem Theil des Hauptproducts, in dem Aether gelöst. Um durch die Löslichkeit des Schwefeläthylbromids in Aether nicht zu viel desselben zu verlieren, ist es zweckmässig, nur einen Theil des Schwefeläthyls mit dem fünffachen Volumen Aether zu verdünnen, die entsprechende Menge Brom nachfliessen zu lassen, dann eine weitere Portion des anzuwendenden Schwefeläthyls nachzugiessen, u. s. f., mit der Vorsicht, dass dasselbe stets überschüssig bleibt und erst mit Beendigung der Operation ganz an Brom gebunden wird.

Das so erhaltene Schwefeläthylbromid, $S(C_2H_5)_2Br_2$, stellt wie schon bemerkt, in reinem Zustande einen tief gelbrothen krystallinischen Körper, bei einigermaassen starker Verun-

reinigung eine schwere ölige Flüssigkeit dar, von unangenehmem Geruch. Es raucht stark an der Luft, indem es sehr begierig Feuchtigkeit anzieht. Es löst sich etwas in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol, dem es seine Farbe mittheilt. In Wasser löst es sich unter lebhafter Erhitzung vollkommen farblos auf und kann aus dieser Lösung nicht durch Verdunsten derselben über Schwefelsäure wiedergewonnen werden. Durch Jodkalium wird aus der wässerigen Lösung das Jodid, $S(C_2H_5)_2J_2$, als schwarze Flüssigkeit gefällt; doch kann nur die Hälfte des Bromids in dieses umgewandelt werden. Setzt man mehr als das halbe berechnete Gewicht Jodkalium zu, so wird nichts weiter gefällt, im Gegentheil vermindert sich die Menge des Jodids wieder etwas, indem es davon mit brauner Farbe gelöst wird. Es kann das nur so erklärt werden, dass das in der Reaction

$$2S(C_2H_5)_2Br_2 + 2KaJ = S(C_2H_5)_2J_2 + S(C_2H_5)_2Br_2 + 2KaBr,$$

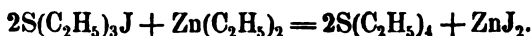
gebildete Bromkalium mit dem Rest des Bromids eine Verbindung eingeht, welche von Jodkalium nicht angegriffen wird.

Wegen der physikalischen Eigenschaften des Schwefeläthylbromids, welche dasselbe dazu wenig geeignet machen, liess man nicht dieses, sondern das Jodid auf Zinkäthyl wirken. Dasselbe wurde zu diesem Zweck aus einer wässerigen Lösung des Bromids gefällt, welche, um ein ganz reines Product zu erhalten, in etwas abgeänderter Weise dargestellt worden war. Es wurde nämlich in einen Kolben die dem Schwefeläthyl äquivalente Menge Brom gegeben, hierauf eine Schicht Wasser und dartüber das Schwefeläthyl, welches so, ebenso wie das Brom in Wasser etwas löslich, im Laufe einiger Stunden bei häufigem vorsichtigen Schwenken des Kolbens sich mit dem Brom verband, ohne es jemals direct zu berühren.

Als man das Schwefeläthyljodid zu überschüssigem Zinkäthyl, welches mit seinem 5fachen Volumen Aether verdünnt war, tropfen liess, ging die Reaction ruhig und ohne Gasentwicklung vor sich. Es bildeten sich zwei farblose Flüssigkeitsschichten, von denen die untere ein Gemisch von Schwefeläthyl, Jodäthyl, Jodzink und Zinkäthyl, die obere eine ätherische Lösung derselben Körper war. Bei längerem Stehen bildeten sich in beiden Schichten Krystalle von Triä-

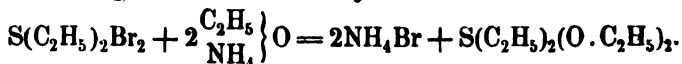
thylsulfinjodür. Beide Flüssigkeiten wurden getrennt mit Wasser behandelt und das Ungelöste der Destillation unterworfen, wobei sich aus dem Gange des Thermometers ergab, dass es (nach Entfernung des Aethers) lediglich aus gleichen Molekülen Schwefeläthyl und Jodäthyl bestand; als es einige Wochen sich selbst überlassen wurde, erstarrte es vollständig zu Triäthylsulfinjodür.

Es wurde endlich noch versucht, durch Erhitzen des letzteren Körpers mit Zinkäthyl auf 150° in zugeschmolzenen Röhren Schwefelteträthyl darzustellen nach der Gleichung:

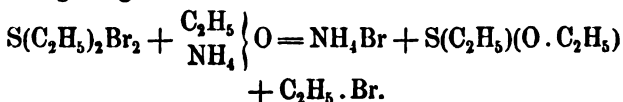


Es zerfiel dabei ein Theil des Jodürs in Schwefeläthyl und Jodäthyl; das Zinkäthyl wurde nicht angegriffen.

Nachdem so die Bemühungen, ein Selen- oder Schwefelteträthyl zu erzeugen, fehlgeschlagen waren, erschien es noch des Versuches werth, einen Körper von der Zusammensetzung $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ darzustellen. Es wurde zu diesem Zweck auf Schwefeläthylbromid eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol wirken gelassen, welche sich hierbei als eine Lösung von Ammoniumäthylat verhalten sollte:



Das Bromid wurde in wasserfreiem Alkohol gelöst und so viel alkoholische Ammoniaklösung zugetropft, bis die Anfangs rothgelbe Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war und deutlich nach Ammoniak roch. Sie wurde von dem Bromammonium abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Es konnte bei der Reaction eine Spaltung des erwarteten Körpers in Aether und $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ eingetreten sein; oder es konnte auch nur 1 Mol. Ammoniumäthylat zur Wirksamkeit gelangt sein:



In beiden Fällen musste ein niedrig siedendes Product (Aether oder Bromäthyl) auftreten. Es war dieses nicht der Fall, vielmehr stieg das Thermometer sogleich auf den Siede-

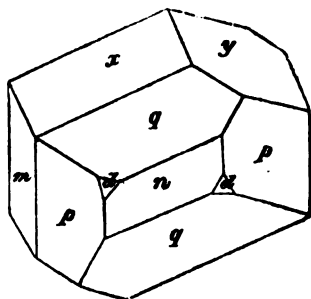
punkt des Alkohols. Ehe aber noch aller Alkohol abdestillirt war, schwärzte sich der Inhalt der Retorte und unterlag unter Aufschäumen einer Zersetzung. Obgleich demnach die Isolirung des Products misslang, scheint mir doch kaum ein Zweifel daran möglich, dass dasselbe das erwartete war; denn ein Amid war nicht gebildet worden. Der Versuch soll wiederholt werden.

6) Aethylselenige Säure.

Joy giebt an, dass, als er Selenäthyl mit verdünnter Salpetersäure behandelte und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, neben dem als Oel niederfallenden Selenäthylchlorid eine geringe Menge von farblosen Krystallen auftrat, welche er analysirt hat, ohne jedoch aus seiner Analyse eine Formel abzuleiten. Später versuchten Wöhler und Dean, die salzartigen Verbindungen des Selenmethyls darzustellen, fanden aber, dass dieses sich ganz anders verhalte als die Aethylverbindung. Durch Salpetersäure wurde nämlich daraus eine Säure gebildet, welcher die Vff. die Formel $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, 2\text{SeO}_2$, d. i. nach jetziger Schreibweise $\text{CH}_3 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{OH}$, ertheilen, wonach sie die Methylselenensäure wäre, entsprechend der Aethylschwefelsäure, welche durch Oxydation von Mercaptan oder Zweifach-Schwefeläthyl entsteht. Durch Verdunsten der mit Chlorwasserstoffsäure vermischten Lösung erhielten sie Krystalle, denen sie auf Grund der Analyse die Formel, $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, 2\text{SeO}_2$, geben, welche sich mit den heutigen Anschauungen nicht in Uebereinstimmung bringen lässt. Die von Joy beschriebenen Krystalle sieht Wöhler als die entsprechende Aethylverbindung an.

Die Verschiedenheit im Verhalten des Selenmethyls und Selenäthyls gegen Salpetersäure ist aber offenbar nur eine scheinbare, darauf beruhend, dass das angewandte Selenmethyl nicht $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$, sondern $\text{Se}_2(\text{CH}_3)_2$ war. Schon die Analogie des durch Salpetersäure daraus erzeugten Products mit der Aethylschwefelsäure, welche in ganz gleicher Weise aus dem Zweifach-Schwefeläthyl erhalten wird, muss auf diese Vermuthung führen. Ferner beschreiben Wöhler und Dean das Selenmethyl als ein röthlich-gelbes Liquidum, während

das Selenäthyl, $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wie oben erwähnt, farblos ist. Jeder Zweifel aber wird dadurch beseitigt, dass als ich zur Darstellung des letzteren Körpers dasselbe Verfahren einschlug, durch welches Wöhler und Dean ihr Selenmethyl dargestellt haben und welches oben besprochen wurde, ebenfalls eine röthlich-gelbe Flüssigkeit erhalten wurde, welche mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure behandelt, nur Spuren des ölförmigen Selenäthylchlorids, dagegen als Hauptproduct die von Joy beschriebenen Krystalle lieferte. Aus der wässrigen Lösung derselben fällt schweflige Säure reines Zweifach-Selenäthyl (gefunden 70,49 statt 73,26 p.C. Selen (siehe p. 325), dessen Siedepunkt bei 186° gefunden wurde. Um dieselben rein zu erhalten wurden sie in Wasser gelöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und zur Entfernung des in Wasser und Salzsäure nicht unlöslichen Selenäthylchlorids wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, hierauf über Schwefel-



säure eingedunstet. Man erhält so sehr schöne und verhältnissmässig grosse farblose monoklinische Krystalle, etwa von der Form des mit Wasser krystallisirten schwefelsauren Natrons, für welche die beiden Paare der zuweilen ziemlich gross ausgebildeten Flächen d sehr charakteristisch sind, welche,

soweit das Auge es beurtheilen kann, als gleichseitige Dreiecke erscheinen.

Diese Krystalle durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, zu reinigen, gelingt nicht gut, weil die Lösung stark zu kriechen beginnt, vielleicht in Folge einer Substanzänderung durch Verlust von Chlorwasserstoff. Setzt man dagegen zu der Flüssigkeit Salzsäure in nicht zu geringer Menge, so macht sich dieser Uebelstand nicht geltend, und noch die letzten Tropfen liefern wohl ausgebildete Krystalle. Dieselben verändern sich über Schwefelsäure nicht. Zur Analyse wurden sie gepulvert, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2907 Grm. mit CuO und PbO im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,1396 CO₂ und 0,0989 H₂O.

0,2317 Grm. gaben 0,1162 CO₂ und 0,0834 H₂O.

0,2685 Grm. mit Chromsäure und Salpetersäure oxydirt und mit schwefliger Säure gefällt gaben 0,1180 Se.

0,2758 Grm. gaben ebenso 0,1202 Se.

0,3617 Grm., mit Kalk im Sauerstoffstrom verbrannt, in Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure gefällt gaben 0,1600 Se.

0,2838 Grm. in kalter wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag mit verdünnter heisser Salpetersäure gewaschen gaben 0,2293 AgCl.

0,4670 Grm. gaben 0,3740 AgCl.

								Joy
C	13,10	13,68	—	—	—	—	—	13,68
H	3,78	4,00	—	—	—	—	—	4,30
Se	—	—	43,95	43,58	44,24	—	—	*)
Cl	—	—	—	—	—	19,99	19,82	20,65

Nimmt man mit Wöhler an, dass aus dem (Zweifach-) Selenäthyl durch Salpetersäure Aethylselenensäure gebildet worden ist, so muss erwartet werden, entweder, dass die Substanz eine Verbindung derselben mit Chlorwasserstoff, oder dass sie das Chlorid der Säure ist. Unter diesen beiden Annahmen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung.

C ₂ H ₅ .SeO ₂ .OH + HCl		C ₂ H ₅ SeO ₂ .Cl	
C	12,37	C	13,63
H	3,61	H	2,84
O	24,74	O	18,18
Se	40,99	Se	45,17
Cl	18,30	Cl	20,17
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Die gefundenen Zahlen stimmen zu der ersteren Annahme sehr schlecht; weit besser zu der zweiten, mit Ausnahme des Wasserstoffgehalts, der sich um ein Bedeutendes zu niedrig berechnet; ausser dieser Differenz spricht gegen die Annahme, der Körper sei ein Säurechlorid, noch der Umstand, dass er leicht löslich in Wasser und unlöslich in Aether ist,

*) „Die Selenbestimmung verunglückte“.

während man nach derselben das Umgekehrte erwarten sollte. Der Körper enthält 2 At. Wasserstoff mehr, als das Chlorid der Aethylselenensäure, er ist eine Verbindung von äthylseleniger Säure mit Chlorwasserstoff:



C 13,48

H 3,93

O 17,98

Se 44,67

Cl 19,95

100,00.

Die Zahlen, welche Wöhler und Dean bei der Analyse der aus dem Zweifach-Selenmethyl durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugten Substanz erhielten, stimmen ebenfalls (bis auf das Selen) mit denen befriedigend überein, welche sich aus der Voraussetzung berechnen, dieselbe sei eine Verbindung von methylseleniger Säure mit Chlorwasserstoff.

	$\text{CH}_3 \cdot \text{SeO} \cdot \text{OH} + \text{HCl}$	Wöhler u. Dean
C	7,32	7,2
H	3,05	3,3
O	19,51	—
Se	48,49	45,7
Cl	21,65	20,7 bis 21,0

Wöhler und Dean haben auch Salze der Säure dargestellt, welche sie durch Oxydation des Zweifach-Selenmethyls erhalten hatten, und den Silbergehalt des Silbersalzes bestimmt. Es wurden 45,8 und 45,9 p.C. Silber gefunden. Für das methylselenensaure Silber, wofür sie es nahmen, berechnen sich 43,2 p.C., für das methylselenigsaure Silber dagegen in sehr viel besserer Uebereinstimmung 46,1 p.C.

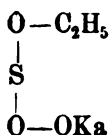
Es unterscheiden sich demnach bei der Oxydation durch Salpetersäure das Zweifach-Schwefeläthyl und -Selenäthyl und ihre Homologen in ganz ähnlicher Weise wie Schwefel und Selen selbst, welche dabei in Schwefelsäure und in seleniger Säure übergeführt werden. Das Selenäthyl liefert nicht, analog der Schwefelverbindung, Aethylselenensäure, sondern die Oxydation bleibt bei der äthylselenigen Säure stehen, deren Analogon unter den Schwefelverbindungen bisher nur auf ganz anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von

Schwefligsäure-Anhydrid auf Zinkäthyl dargestellt worden ist, wobei durch Addition ihr Zinksalz entsteht. Ob vielleicht die Äthylselenige Säure, wie die selenige Säure, durch Chlor höher oxydirt wird, habe ich aus Mangel an Material noch nicht untersuchen können.

7) Bemerkungen über die organischen Derivate der schwefeligen und selenigen, der Schwefel- und Selensäure.

Es sei gestattet, hier noch einige Bemerkungen über die Constitution der die Radicale SO und SO₂ enthaltenden Körper anzuschliessen. Es lässt sich dieselbe für die meisten Verbindungen bereits fast mit Sicherheit angeben, bei einigen indess ist sie noch durchaus zweifelhaft.

Wir kennen eine Aethylschwefelsäure, C₂H₅SO₃H, welche durch Oxydation von Mercaptan oder Zweifach-Schwefeläthyl entsteht, und die mit ihr isomere ätherschweflige Säure, welche Warlitz bei vorsichtiger Zersetzung von schwefligsaurem Aethyl durch wässriges Kali erhalten hat. Man unterscheidet sie durch die typischen Formeln, C₂H₅.SO₂.OH und C₂H₅O.SO.OH. Die Frage nach ihrer Constitution aber ist hiermit nicht beantwortet. Würtz giebt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 123) ohne noch die Arbeit von Warlitz zu kennen, dem äthylschwefelsauren Kali die Formel,



und erklärt die grosse Beständigkeit desselben im Vergleich mit dem ätherschwefelsauren Kali, C₂H₅O.SO₂.OK, durch die dem Schwefel sehr nahe Stelle, welche das Aethyl einnimmt, und meint, wenn das Aethyl an Stelle des Kalium und das Kalium an Stelle des Aethyl stände, so würde das Aethyl leichter durch wechselseitige Zersetzung herausgenommen werden können.

Hiernach müsste zwischen den beiden Säuren folgender Unterschied bestehen:

Aethylschwefelsäure C₂H₅.O.S.O.O.H,

Aetherschweflige Säure H.O.S.O.O.C₂H₅.

Dann müsste man aber erwarten, welche Vermuthung Würtz auch ausspricht, dass aus dem schwefligsauren Aethyl, $C_2H_5 \cdot O \cdot S \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$, durch Kali eben das loser gebundene Aethyl gegen Metall ausgetauscht würde und das Kalisalz der ersteren Säure entstände, während im Gegentheil das der letzteren entsteht, wie Warlitz inzwischen gezeigt hat. Wegen der Entstehung der Aethylschwefelsäure aus $S_2(C_2H_5)_2$ ist aber viel wahrscheinlicher, dass das Aethyl direct an Schwefel gebunden ist; dass bei der Oxydation Sauerstoff sich zwischenschiebe, kann kaum angenommen werden. Hierdurch würde auch die grosse Beständigkeit der Säure am Besten erklärt sein. Die neuerdings von Strecker aufgefundenene Bildung derselben aus schwefligsaurem Kali und Jodäthyl, bei welcher allerdings Aethyl an Stelle eines Kalium-Atomes tritt, das unzweifelhaft durch Sauerstoff an Schwefel gebunden war, widerlegt diese Annahme nicht, welcher auch Strecker selbst ausdrücklich beipflichtet; das sehr unbeständige ätherschwefligsaure Kali, welches eigentlich entstehen sollte, wandelt sich offenbar im Momente seiner Bildung in das beständigere Isomere um*), wie es nach der Untersuchung von Warlitz schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung im Wasserbade zu geschehen scheint.

Thatsächlich widerlegt würden die obigen Formeln sein, wenn der noch unbekannte Aether der Aethylschwefelsäure verschieden wäre von dem schwefligsauren Aethyl, während

*) Es kann hiermit die Umlagerung verglichen werden, welche eintritt, wenn durch Addition von saurem schwefligsauren Kali zu Aethylenoxyd isäthionsaures Kali entsteht, in welchem der Schwefel ebenfalls nicht durch Sauerstoff, sondern direct an Kohlenstoff gebunden zu denken ist; oder wenn durch Addition desselben Salzes zu Aceton ein

Körper entsteht, welcher am wahrscheinlichsten als $C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \\ SO_3Ka \end{cases}$, als ein

Homologes des dem isäthionsauren Kali isomeren, aber Aethyliden

statt Aethylen enthaltenden $C \begin{cases} CH_3 \\ H \\ OH \\ SO_3Ka \end{cases}$ (welches aus dem Aldehyd ent-

stehen sollte) betrachtet wird.

dieselben Identität beider verlangen; wären sie indess wirklich identisch, so wäre damit der Beweis für jene Formeln noch nicht unzweifelhaft geliefert, weil eine Umlagerung stattgefunden haben könnte. Nach den Untersuchungen von Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. III, 100) scheint in der That das letztere der Fall zu sein. Dieser Chemiker liess das Chlorid der Aethylschwefelsäure zwar nicht auf Kaliumäthylat, aber auf das Methylat und Amylat des Kaliums einwirken und erhielt so Verbindungen, welche von ihm als gemischte Aether der schwefligen Säure betrachtet werden, welche mit dem des schwefligsauren Aethyläthers grosse Aehnlichkeit haben, und von denen der erstere um 19° niedriger siedet, als dieser, wie es für Körper von der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 die Regel erfordert. Immerhin bleibt die Anwendung der Reaction auf das Kaliumäthylat wünschenswerth, um das Product direct mit dem schwefligsauren Aethyl vergleichen zu können. Dabei aber ist noch zu berücksichtigen, dass der als schwefligsaures Aethyl bezeichnete Körper stets durch eine sehr wenig glatte Reaction dargestellt worden ist, durch die Einwirkung nämlich von Chlorschwefel S_2Cl_2 auf Alkohol, so dass noch sehr bezweifelt werden kann, ob er wirklich den schwefligsauren Salzen gleich constituirt ist. Da die schwefligsauren Salze zu unbeständig sind, so beabsichtige ich, aus selenigsaurem Silber und Jodäthyl das wahre selenigsaure Aethyl darzustellen und erwarte, dass die Vergleichung desselben mit verwandten Körpern, seine Behandlung mit wässerigem Kali u. s. w., einiges Licht über diese Frage verbreiten wird.

Acceptirt man die oben behauptete directe Bindung des Aethyl an Schwefel in der Aethylschwefelsäure, so erhält letztere, wenn man den Schwefel mit 2 Affinitäten wirkend denkt, die Formel, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$, welche nicht die geringste Wahrscheinlichkeit hat. Gegen diese sowohl als gegen die vorige Formel spricht besonders noch die Beständigkeit des Chlorids, welches unzersetzt destillirbar ist, und in welchem daher das Chlor nicht durch Sauerstoff gebunden gedacht werden darf, wodurch die Verbindung gewissermaassen als ein Derivat der unterchlorigen Säure erscheinen

würde. Es bleibt daher nur übrig, den Schwefel in der Aethylschwefelsäure vierwerthig anzunehmen und ihr die

Formel zu geben $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \end{array}$, während die isomere ätherschwef-

lige Säure wäre $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$.

Ebenso ist in der Schwefelsäure und allen von ihr sich ableitenden Körpern das zweiwerthige Radical $\begin{array}{c} | \\ \text{S} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \\ | \end{array}$, in der schwefligen Säure und ihren Derivaten das ebenfalls zweiwerthige Radical $\begin{array}{c} | \\ \text{S} = \text{O} \\ | \end{array}$ anzunehmen. Diese Anschauung von der Constitution der schwefligsauren Salze und die Annahme des Schwefels in denselben als vierwerthig wird in hohem Grade dadurch gestützt, dass sie mit den kohlen-sauren Salzen meistens gleichen Wassergehalt und, wie es scheint, gleiche Krystallform haben, was auf eine gleiche Constitution schliessen lässt.

Nach diesen Vorstellungen ist das Schwefeläthyloxyd

$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} = \text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, das durch lebhaftere Oxydation des Schwefeläthyls ent-

stehende Diäthylsulfon, dessen Widerstandsfähigkeit gegen Phosphorchlorid und Kali beweist, dass es kein Aethoxyl ent-

hält, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Ihm ganz gleich constituirt ist das Sulfobenzid,

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} < \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Zuweilen gehen Körper, welche die Gruppe SO enthalten, in solche über, welche SO_2 enthalten, ohne dass eine Oxydation stattfindet. Dieses ist namentlich immer der Fall bei Additionen von saurem schwefligsauren Kali.

Bei einer Anzahl von Verbindungen ist es nun aber durchaus zweifelhaft, ob sie als Derivate der schwefligen oder der Schwefelsäure anzusehen sind, weil hier die anscheinend grosse Neigung, in die Isomeren überzugehen, eigentümliche Schwierigkeiten bietet, so dass die Speculation auf unsicherem Boden sich bewegt.

Das Chlorid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$, der aus Schwefelsäure und Benzol entstehenden Phenylschwefelsäure (Benzolsulfosäure) tauscht sein Chlor direct gegen Natrium aus und bildet so das Natronsalz der sogenannten benzolschwefligen Säure. Das Zinksalz entsteht, neben Chloräthyl, bei Einwirkung des Chlorids auf Zinkäthyl. Die Säure tauscht bei Behandlung mit Chlor oder Phosphorchlorid wieder Wasserstoff gegen Chlor aus. Nach dieser Reaction und nach der Entstehung möchte man der sogenannten benzolschwefligen Säure, obgleich sie sich wie eine wahre Säure verhält, die Formel, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot H$, ertheilen, analog der des Sulfobenzids, welches ebenfalls durch Chlor oder Phosphorchlorid in $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ verwandelt wird. Eine Säure von entsprechender Zusammensetzung, die äthylschweflige Säure, ist von Wischin erhalten worden aus Schwefligsäure-Anhydrid und Zinkäthyl, wobei durch Addition ihr Zinksalz entsteht. Soll man diese wohlcharakterisirte Säure, wegen der Analogie mit der vorigen, ebenfalls von der Schwefelsäure ableiten und sie als eine Art von Aldehyd ansehen, als $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot H$? Ihr Aether ist leider nicht dargestellt. Ist diese Betrachtungsweise die richtige, so muss er identisch sein mit dem Diäthylsulfon, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Ferner müsste sie dann durch Phosphorchlorid in $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$, wenn sie hingegen Hydroxyl enthält, in $C_2H_5 \cdot SO \cdot Cl$, übergeführt werden. Noch viel weniger Wahrscheinlichkeit aber hat es, dass die oben besprochene äthylselenige Säure, entstanden durch Oxydation von Zweifach-Selenäthyl mittelst Salpetersäure, ein nicht oxydirtes

Wasserstoffatom direct an Selen gebunden enthalten und = $C_2H_5 \cdot SeO_2 \cdot H$ sein sollte.

Zu besserer Erkenntniss dieser Körper beabsichtige ich einige theilweise im Vorigen bereits angedeutete Versuche anzustellen. Sollte selbst ihre Neigung, metamere Umlagerungen zu erleiden, eine völlige Sicherstellung ihrer Constitution unmöglich machen, so wird sie doch nicht ganz verhindern können, sich diesem Ziele noch etwas zu nähern.

XXXVI.

Ueber die Färbung der Gläser unter dem Einfluss des Sonnenlichts.

Schon lange kennt man die Eigenthümlichkeit gewisser Glassorten, unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen eine mehr oder minder intensive Färbung anzunehmen. Während Faraday im Jahre 1824 eine solche violetten Tones feststellte, beschäftigte sich Pelouze im Jahre 1867 mit der gelben Färbung und suchte den Grund davon in einer durch die Sonne bewirkten Zerlegung des in fast allen Gläsern enthaltenen schwefelsauren Natrons. Zahlreiche und mit Ausdauer durchgeführte Versuche über diesen Gegenstand hat seit 1863 Gaffield angestellt, und sind deren Ergebnisse etwa folgende (Compt. rend. 1869, No. 21, p. 1075).

Alle gewöhnlichen Fenstergläser, denen eine grüne Färbung eigen, werden, welchen Ursprungs sie auch seien, nachdem sie ein Jahr hindurch den Sonnenstrahlen ausgesetzt sind, erst gelb, dann rosa oder violett. Hingegen verändern die Gläser mit azurblauer Färbung sich nicht merklich, ebensowenig wie die Bleikrystallgläser.

Als Gaffield einen Glasstreifen englischen Fabrikats in zwölf Theile schnitt, zwei dieser Theile vor dem Lichte schützte, die zehn anderen aber bestrahlen liess, und zwar den ersten einen, den zweiten zwei, den dritten vier Tage lang u. s. f., und nun die Streifen neben einander legte, nahm er wahr, dass die grüne Farbe in Gelb, dann in Rosa und

schliesslich immer mehr in Violett übergegangen war, je nachdem die Bestrahlung kürzer oder länger gedauert hatte.

Die Wärme allein spielt bei diesem Vorgang keine Rolle, denn am Licht sich färbende Gläser erleiden keine Veränderung, wenn man sie längere Zeit hindurch in warmem Wasser hält oder in einem Ofen einer Temperatur aussetzt, die mindestens ebenso hoch liegt als die durch die Sonnenstrahlung hervorgerufene. Als Schirm benutzt hemmt das blaue Glas am wenigsten die Wirkung des Sonnenlichts, nach ihm kommt das violette; die orangefarbenen, gelben und grünen Gläser bilden fast vollständige Schirme.

Wenn man ein Glas, auf welches man schwarze Schriftzüge gebracht hat, der Wirkung der Sonnenstrahlen längere Zeit aussetzt, dann die Schrift entfernt, so dass man mit blossem Auge ihre Spur nicht mehr erkennt und nun das Glas auf ein photographisch vorgerichtetes Papier bringt, so geben sich die durch die Schriftzüge bedeckt gewesenen Stellen auf dem Papiere durch eine tiefere Färbung desselben kund.

Bontemps, welcher Gaffield's Versuche zum grössten Theil wiederholte, gelangte, und zwar während dreier Monate, zu gleichen Resultaten.

Weisses wie grünes Spiegelglas nahmen eine sehr deutliche gelbe Färbung an; ja, ganz weisses Glas, bereitet aus Kieselsäure, Kalk und reiner Soda, wo also doch wenig Wahrscheinlichkeit für einen Gehalt an schwefelsaurem Natron war, wurde sehr gelb, es ging die Farbe beinahe in Rosa über. Aus Kieselsäure, Pottasche und 5 p.C. Bleioxyd bereitetes Glas veränderte sich weniger als das vorige. Krystallglas (aus 1 kohlen-saurem Kalk, 2 Bleioxyd, 3 Kieselsäure) blieb wie das optische Flintglas, worin Kieselsäure und Blei zu gleichen Theilen vorhanden sind, unverändert. Gläser mit einer azurblauen Färbung, der British plate glass company entnommen, behielten diese bei. Bei Gläsern, welche mit einem Ueberzuge einer intensiven Farbe versehen waren, hatten die grünlichen einen violetten Ton angenommen, wenn die farbige Schicht nach unten gehalten war. Wurde dagegen die Farbe nach oben ausgesetzt, so blieben solche Gläser während dreier Monate unverändert.

Angesichts dieser Resultate dürfte wohl die Erklärung von Pelouze, wonach alle Gläser schwefelsaures Natron und Oxyde des Eisens enthalten, welche Stoffe so aufeinander einwirken, wenn die Sonne sie bestrahlt, dass sich Eisenoxyd und Schwefelnatrium bildet, der Schwefel aber dann die gelbe Färbung hervorruft, wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben, denn gerade die weissesten Gläser, die aus reiner Soda hergestellt waren, sind am empfindlichsten und unterliegen einer schnelleren und entschiedeneren Veränderung, als solche, in denen, da sie schwefelsaures Natron enthalten, doch am ersten Schwefel sein könnte, der die Färbung bewirkte. Aber hätten die Sonnenstrahlen die Eigenschaft, die schwefelsauren Salze zu zerlegen, so hätte der Schwefel in den azurblauen Gläsern, die schwefelsaures Natron enthalten, eine gelbe Färbung hervorrufen, und diese im Verein mit dem Blau Grün hätte geben müssen. Optische Flint- und Krystallgläser, die doch ebensowohl Schwefel enthalten konnten, färbten sich nicht. Gewöhnliche grüne Fensterscheiben wurden heller oder nahmen eine azurblaue Färbung an. Nach Pelouze hätte die grüne Farbe gelb und nicht blau werden müssen.

Bontemps sucht den Grund der Umfärbung der Gläser in ihrem Gehalt an Eisen und Mangan. Eisenoxydul verleiht dem Glase eine blaue, Eisenoxyd eine gelbe Färbung, die grüne Farbe der Eisen enthaltenden Gläser ist das Resultat der Vereinigung des Gelb und Blau. Das Mangan giebt eine violette Färbung; alle in dem Handel vor- und bei der Glasfabrikation zur Anwendung kommenden Oxyde des Mangans enthalten Eisen, es ist aber die färbende Kraft des Mangans viel stärker, als die des Eisens.

Bontemps nimmt an, dass die Thätigkeit der Sonnenstrahlen mit der Höheroxydation des Eisens beginnt, in Folge dessen die gelbe Färbung auftritt, bei fortgesetzter Thätigkeit der Strahlen begiebt sich auch Sauerstoff zum Mangan. Eine leicht violette mit der gelben Färbung giebt das Rosa und schliesslich nach noch längerer Thätigkeit des Sauerstoffs wird die violette Färbung vorherrschend.

Die dargelegten Resultate beanspruchen ebensowohl die Aufmerksamkeit der Gelehrten, wie sie vom Standpunkte der

Glasindustrie wichtig sind. Es kann den Glasfabrikanten nicht einerlei sein, ob ihre selbst weissesten Gläser mit der Zeit eine Veränderung erleiden, sie werden erwägen, ob nicht die Herstellung azurblauer Gläser vorzuziehen sei, da diese die Farbe eines Gegenstandes nicht ungünstig verändern, während die weissen Gläser sehr schnell eine ungünstige gelbe und später trüb violette Färbung annehmen.

XXXVII.

Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums.

Von

Prof. Dr. Bolley.

1) Ueber das Phenylbraun.

Das *Phenylbraun*, *Phénizienne*, auch zuweilen, nach dem ersten Darsteller Roth in Mülhausen, *Rothein* genannt (nicht zu verwechseln mit dem von Caro und Griess, sowie von Roberts, Dale et Comp. in Manchester in den Handel gebrachten Braun, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylamin erhalten werden soll), hat sich bequemen Gebrauchs und grosser Variabilität schöner Nüancen wegen, die es, namentlich in der Wollefärberei liefert, einen beachtenswerthen Platz in der Gruppe der aus Theer dargestellten Farbstoffe erworben. Es bedarf nämlich für Seide und Wolle keiner Beize, die Farben sind ächt und können zwischen Granatbraun und Rehbraun in allen Nüancen des sogenannten Havanna abgestuft werden. In neuerer Zeit hat es in unerfreulicher Weise die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil man dasselbe, wenigstens das aus einzelnen Fabriken hervorgegangene, als eine sehr explosive Substanz erkannte.

Für die *Darstellung* dieses Körpers wird nicht überall der gleiche Weg eingeschlagen.

J. Roth *) schreibt vor, es sollen auf 1 Gewth. Phenol

*) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, Nov. 1864.

10 — 12 Gewth. sogenannte Salpeterschwefelsäure, d. i. ein Gemisch aus (gewöhnlich 2 Th.) englischer Schwefelsäure mit (1 Th. von 1,35 spec. Gew.) Salpetersäure, in kleinen Portionen aufgegossen und vor jedem neuen Zusatz zugewartet werden, bis die Reaction aufgehört hat. Es sei, wird vorgeschrieben, Erhitzung strenge zu vermeiden, und müsse mit Zusatz des Säuregemischs aufgehört werden, sobald nicht mehr die rothen salpétrigsauren Dämpfe sich entwickeln. Das Product dieser Reaction soll in viel Wasser geworfen werden, wodurch ein brauner Körper niedergeschlagen wird, der gesammelt, gewaschen und getrocknet das Phénizienne darstellt. Das Auswaschen ist schwierig, wenn Entfernung aller Säure erzielt werden soll, was jedoch für die Zwecke der Färberei nicht durchaus nöthig ist. Das Phenylbraun ist in kaltem Wasser wenig, in heissem (nach Roth) noch weniger löslich, dagegen löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure und noch besser in einem Gemisch von Essigsäure und Weinsäure. Es löst sich auch leicht in Lösungen ätzender und kohlenaurer Alkalien. Erwärmt schmilzt es zu einer schwarzen harzartigen Masse. Es soll aus zwei färbenden Körpern bestehen, einem gelben und einem schwarzen.

Ein Präparat, das viele Aehnlichkeit mit dem auf beschriebene Weise dargestellten Phenylbraun hat und die gleiche Verwendung findet, wie dieses, ist das von Alfraise *) beschriebene. Er bereitet zuerst Sulfophenylsäure, setzt zu einer verdünnten Lösung derselben salpétrisaures Natron und dampft bis zur Extractdicke ein. Bei 100° C. bildet sich der braune Körper. Er soll sich in 10 Th. heissen Wassers lösen, wäre demnach wohl nicht dieselbe Substanz wie das Phénizienne.

Da über die chemische Natur des Phenylbraun durchaus nichts bekannt ist, so habe ich mit einem der Praktikanten meines Laboratoriums, Herrn Hummel aus Clitheroe in England, eine Untersuchung, hauptsächlich auf diese Frage gerichtet, vorgenommen, von welcher das Folgende die Hauptresultate enthält.

*) Brevet du 8 Octobre 1863.

Man erhält beim Zusammenbringen des Säuregemischs mit Phenol unvermeidlich zweierlei Producte. Ein festeres, zuweilen zäh-harzartiges, zuweilen körniges, und eine tief rothe Flüssigkeit. Wird die letztere in eine grössere Menge Wasser ausgegossen, so scheidet sich ein braunes feinkörniges Pulver aus: dies wäre das Phéniziëne, wie es im Grossen dargestellt wird. Sowohl das von uns dargestellte als auch käufliches Phenylbraun zeigte ganz das gleiche Verhalten: dass durch Lösen in Natronlauge und Wiederfällen mit Chlorwasserstoffsäure oder durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser die Eigenschaften nicht wesentlich geändert werden.

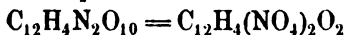
Werden diese rohen Substanzen in kleineren Partien langsam, z. B. zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so zeigt sich bald ein ganz weisses blättrig-krystallinisches Sublimat, ähnlich der Benzoësäure, welches aber durch Lichteinwirkung bald gelblich wird. Dieser Körper ist in kaltem und warmem Wasser wenig, in heissem Alkohol ziemlich gut, in Aether leicht löslich. Die Lösungen wie der Körper selbst färben die Haut stark gelb. Ammoniak löst ihn mit gelber Farbe, auch Alkalien lösen ihn; er wird aber aus diesen Lösungen mit Säuren leicht wieder gefällt. Er schmilzt bei einer Temperatur, die nicht weit über der Kochhitze des Wassers liegt und erstarrt zwischen 108 und 109° C.

Durch verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink liefert er eine rosenrothe, durch Ammoniakzusatz grün werdende Lösung. Durch Schwefelammonium wird die wässrige Lösung roth. Mit wässriger Lösung von Cyankalium erhält man eine blutrothe Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung ist gefunden:

C	39,20	39,18	—
H	2,20	2,19	—
N	—	—	15,11

Dies führt zur empirischen Formel



[oder $C_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta = C_6H_3(N\Theta_2)_2H\Theta$], wonach sich diese Substanz als *Dinitrophenol* herausstellt.

In der That, wenn diese Nitrostufe unter den gegebenen Verhältnissen sich bildet (und dass dies nicht unwahrschein-

lich ist, lässt sich von vornherein annehmen), so ist es auch natürlich, dass sie den braunen Körper begleitet, denn sie zeigt sich hinsichtlich ihres Verhaltens zu Schwefelsäure und zu Wasser demselben ganz ähnlich. Das Binitrophenol löst sich in Schwefelsäure ziemlich leicht und fällt aus dieser Lösung durch Wasserzusatz heraus. Durch Auswaschen des braunen Niederschlags mit kaltem Wasser wird sie nicht entfernt.

Das oben bezeichnete festere entweder zäh-harzartige oder körnige Product der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Phenylsäure wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure mehrere Male ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich spiessige Krystalle aus. Auch aus den kochenden wässrigen Extracten der festen braunen Masse liessen sich durch Erkalten Schüppchen erhalten und endlich wurden die verdünnten schwefelsauren Lösungen mit kohlensaurem Baryt abgestumpft, vom niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die gelbe Lösung eingedampft und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgenommen und zum Krystallisiren gestellt. Das in spiessigen Krystallen ausgeschiedene Salz erwies sich als binitrophenolsaurer Baryt, und die gesammelten gelblich braunen Flocken, die sich aus den angesäuerten oder wässrigen kochenden Flüssigkeiten beim Erkalten ausgeschieden hatten, ergaben beim Sublimiren ebenfalls farbloses Binitrophenol.

Da das Binitrophenol sehr starke gelb tingirende Eigenschaften hat, so nimmt es ohne Zweifel hervorragenden Antheil an dem Färbevermögen des Phenylbraun. Seine Gegenwart in dem Phenylbraun erklärt aber namentlich die beobachteten explosiven Eigenschaften desselben. Diese werden, wie man annehmen darf, in stärkerem Maasse da vorhanden sein, wo sich mehr Binitrophenol beigemischt findet und namentlich wo vielleicht ein alkalisches Salz der Binitrophenylsäure gebildet wurde, was durch Wiederlösen in Natronlauge und Fällen mit Säure sehr leicht geschehen könnte.

Dem braunen Körper, der neben Binitrophenol gebildet wird, ist nicht so leicht beizukommen, d. h. seine Constitution ist schwerer ermittelbar.

Das Folgende giebt indess auch über ihn einigen Aufschluss:

Wird Binitrophenol in englische Schwefelsäure eingetragen, so wird es in grosser Menge gelöst. Beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich reichlich Gas und die Flüssigkeit bräunt sich. Bisher war immer nur angegeben, es brauche zu dieser Reaction rauchender Schwefelsäure. Weder das sich entwickelnde Gas noch die andern Producte dieser Einwirkung sind bisher untersucht worden.

Das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Kohlensäure, der aber Stickstoff beigemischt ist.

Wird die braun gewordene schwefelsaure Lösung in Wasser geschüttet, so scheidet sich eine dunkelbraune flockige Masse aus. Diese ist in Weingeist ziemlich leicht, in Alkalien sehr leicht löslich. Unter dem Mikroskop zeigt sich dieselbe amorph. Die Farbe ist tiefer braun, fast schwarz, wenn die Einwirkung der heissen Schwefelsäure länger dauerte.

Wird dieser Körper, nachdem er gut ausgewaschen worden, in Aetznatron gelöst und der Lösung ein Ueberschuss von Alkohol zugesetzt, so fällt daraus eine braune unkrystallinische Masse nieder, die nach dem Eindampfen einen braunen amorphen Körper darstellt, der in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich ist. Diese Verbindung zeigt beim Erhitzen keine explosiven Eigenschaften; war der braune Niederschlag gut ausgewaschen worden, so ist auch ein Gehalt an Schwefelsäure in demselben nicht nachweisbar. Mehrere auf diese Art gewonnene Präparate wurden in wässriger Lösung durch reines chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure zerlegt, ohne dass Schwefelsäure gefunden wurde. Wird diese Natronverbindung in Wasser gelöst und wenig Essigsäure zugesetzt, so färbt sie sich ziemlich hell weingelb, und aus der Lösung wird durch verschiedene Salze, wie Salmiaklösung, salpetersaures Natron u. s. w. das Salz wieder ausgeschieden.

Es ist, wie ich die Sache ansehe, nicht grosse Aussicht vorhanden, ein fest constituirtes Product auf dem angegebenen Wege zu gewinnen. Dass der von uns erhaltene Körper weder ein Nitroproduct, noch eine Sulfoverbindung sei, darf ich mit Sicherheit aussprechen. Er ist ohne allen Zweifel

der andere Bestandtheil, der neben dem Binitrophenol das Phénizienne oder Phenylbraun bildet. Man ist fast, zeigte er sich nicht in Alkohol löslich, versucht, denselben unter die humusartigen Substanzen zu rangiren; es sollen indess über die Frage, ob man ihn von mehr charakteristischen Eigenschaften und constanter Zusammensetzung erhalten kann, noch nähere Studien gemacht werden.

2) Untersuchungen über Jama-may-Seide.

Die Jama-may-Seide (Seide des chinesischen Eichenspinners), von deren Zucht man in Europa vor einigen Jahren so grosse Hoffnungen hegte, welche, wie es den Anschein hat, jetzt sämmtlich zu Grabe getragen sind, kommen seit einiger Zeit vereinzelte Lieferungen sowohl aus China als aus Japan auf den europäischen Markt. Man hat, wie ich von verschiedenen Seiten vernahm, sowohl in Lyon als hier in Zürich, und wohl auch an anderen Centralpunkten der Seidenindustrie, sich vielfach Mühe gegeben, diese Seide ähnlich wie die des Maulbeerspinners zu verwenden, soll aber überall an den Schwierigkeiten gescheitert sein, die sie beim Färben zeigt.

Um über dieses unerwartete Verhalten einige Aufklärung zu gewinnen, habe ich eine mir im Herbst vorigen Jahres gewordene Gelegenheit, solche Seide zu erhalten, benutzt, und eine Untersuchung vorgenommen, an der sich zwei Praktikanten meines Laboratoriums, Hr. Kind aus Schiers in Graubünden und Hr. Rebmann aus Stäfa, eifrigst beteiligten.

Der Cocon des Eichenspinners ist etwas grösser als der gewöhnliche italienische Cocon, rauh, flockig, äusserlich grünlich, innen aber glänzend weiss.

Der einzelne Coconfaden besteht aus zwei Hälften, die, wie es bei jeder anderen Seide der Fall ist, der Länge nach zusammengekittet sind, wodurch ein unregelmässiger stellenweise elliptischer Querschnitt entsteht. Der Eichenspinnerfaden zeigt sich rauher, steifer und ungleichartiger als der von Bombyx mori.

Die *mikroskopische Untersuchung* der Jama-may-Seide, über welche im Verlauf der vorliegenden Arbeit von Dr. J. Wies-

ner in Wien einiges veröffentlicht wurde, nahm Hr. Dr. G. Schoch vor. Wir stellen die Resultate, die sich einander ergänzen, hier zusammen.

Dr. Wiesner giebt die Breite des Jama-may-Fadens an wie folgt :

Floretseide 0,010—0,041, meist 0,017 Mm.

Feine Seide 0,017—0,045, „ 0,027 „

Wattseide 0,017—0,034, „ 0,025 „

Dr. Schoch fand die Breite des vom Cocon gewonnenen entschälten einfachen Fadens variirend zwischen 0,02 und 0,046 Mm., während der von *Bombyx mori* eine Breite zwischen 0,015 und 0,02 Mm. hatte.

Ueber die Structur der Seide sagt Wiesner: „Jede Seide, selbst die gewöhnliche, besteht aus mehr oder weniger abgeplatteten Fäden, wie man sich durch Einstellung mit der Schraube, noch besser aber durch Querschnitte überzeugen kann. Die gewöhnliche Seide ist nur wenig abgeplattet, die übrigen sehr stark. Der Seidenfaden ist ferner nie homogen, sondern stets der Länge der Fäden nach parallel gestreift. Diese Streifung wird nicht etwa dadurch hervorgerufen, dass die Fäden von Sprungflächen durchsetzt sind, sondern, wie der Querschnitt lehrt, dadurch, dass die von Seidenleim umschlossene Masse von zahlreichen feinen Röhren durchzogen ist, welche, im Mikroskope dunkel erscheinend, entweder mit Luft oder einer anderen sehr schwach lichtbrechenden Substanz gefüllt sind. An allen hier besprochenen Seidensorten ist eine solche parallelfaserige Structur direct zu sehen. Aber auch an der gewöhnlichen Seide ist dieselbe Structur vorhanden, wenn sie sich auch nicht unmittelbar zeigen lässt.“

Der Jama-may-Faden erscheint unter dem Mikroskop der Länge nach gestreift (gerippt), und die ganze Oberfläche des Querschnitts ist mit Punkten besät, die jedoch nicht als Mündungen von Röhren zu betrachten sind. Der einzelne Faden besteht vielmehr aus einzelnen dünnen Stäben, wie man erkennt, wenn man den Jama-may-Faden mit verdünnter Natronlauge behandelt und quetscht. Er zerfällt hierbei

*) Dingl. polyt. Journ 190, 233.

in einzelne Faden, deren Durchmesser 0,0015 Mm. ist. Die Punkte auf der Oberfläche des Querschnitts entsprechen wahrscheinlich den leeren Begrenzungen zwischen den Seidenleimschichten der einzelnen Faden. Man kann an Faden von Bombyx mori ähnliches nicht beobachten. Wird dieser mit Chromsäure behandelt, so erscheint er ebenfalls etwas gestreift, die Streifung ist aber viel lichter, nicht überall deutlich, nicht parallel, auch nicht stets der Längsrichtung folgend, sie muss eher einer oberflächlichen Schrumpfung oder Corrosion durch das Reagens als einer Absonderung in einzelne dünne Cylinder zugeschrieben werden.

Es scheint demnach, dass das Spinnorgan des Eichenspinners eine siebartige Austrittsmündung für den Faden hat, was leider, weil Exemplare des Thiers selbst nicht zu beschaffen waren, nicht näher constatirt werden konnte.

Der Jama-may-Faden unterscheidet sich demnach sowohl durch seine Dimensionen als durch seine Structur von der gewöhnlichen Seide. Es gehen hinsichtlich der ersten Eigenschaft die Beobachtungen von Wiesner und Schoch einig; hinsichtlich der Structur treffen sie theilweise ebenfalls zusammen. Die Deutung der Punkte auf dem Querschnitt muss in Folge der hier vielfach wiederholten Zerlegung des Fadens in lose Bündel eine andere als die von Wiesner angedeutete sein.

Die chemische Zusammensetzung. Der Aschengehalt des Cocons des Eichenspinners nach Entfernung der Larve wurde zu 8,639 p.C., derjenige von italienischen Cocons zu 1,07 p.C. gefunden. Zerreisst man die flockige Hülle eines Jama-may-Cocons, so bemerkt man das Aufwirbeln feinen weissen Staubes ganz deutlich. In der Asche wurde nachgewiesen: Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Phosphorsäure, Chlor.

Jama-may-Seide, Trame, zeigte einen Aschengehalt von 2,4 p.C., worin dieselben Bestandtheile gefunden wurden wie im Cocon.

Jama-may-Seide, die zuerst mit Alkohol und wenig Schwefelsäure behandelt, dann vollkommen mit Seife entschält worden, zeigte einen Aschengehalt von 0,59 p.C., italienische Seide in gewöhnlicher Weise entschält einen solchen von

0,95 p.C. Man ist also im Stande die mineralischen Bestandtheile der Jama-may-Seide durch die angegebene Vorbehandlung grösstentheils zu entziehen.

Die näheren Bestandtheile der gewöhnlichen Seide sind hauptsächlich der sogenannte Seidenleim und das Fibroin, wozu als dritte in einigermaassen erheblicher Menge auftretende Substanz der Farbstoff kommt. Die Untersuchung der Jama-may-Seide musste zunächst dahin gerichtet werden, ob bei analoger Behandlung dieselben Stoffe sich ergeben wie aus der Seide des Maulbeerspinners.

Es wurden mehrere Strähne Jama-may-Seide in gewöhnlicher Temperatur mit einer verdünnten, 2procentigen, wässrigen Lösung von Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen, um ihr die mineralischen Bestandtheile zu entziehen, dann in kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die saure Reaction gänzlich verschwunden war. Die so vorbereitete Seide wurde nun mit Wasser und unter fortwährendem Ersatz des verdampften lange Zeit ausgekocht bis die herausgenommenen Strähne nach dem Auswinden und Trocknen nicht mehr zusammenklebten. Die Lösung wurde auf dem Dampfbad concentrirt und grünliche Flocken, die sich hierbei ergaben, durch Filtration beseitigt. Der erkalteten concentrirten Lösung wurde etwas Weingeist zugesetzt, erhitzt, und kochend heiss von dem Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat setzten sich nach Zusatz von mehr Weingeist Flocken ab, die in ihrem Ansehen und Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Seidenleim die grösste Aehnlichkeit zeigten.

Die Elementaranalyse dieser Substanz ergab:	Als Mittel zweier Analysen gewöhnlichen Seidenleims erhielt Cramer: *)
C 44,29	44,32
H 5,81	6,18
N 18,64	18,30
O 31,26	31,20
<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Das Fibroin der Jama-may-Seide wurde dargestellt durch Uebergiessen derselben mit fünfprocentiger Natroulauge während 24 Stunden und vollkommenes Auswaschen der zwar

*) E. Cramer, Untersuchung der Seide, Inauguraldissertation.

mürbe gewordenen aber sonst nicht zerstörten Seidefaden zuerst mit Wasser, dann mit ganz schwacher Salzsäure, zuletzt wieder mit Wasser. Es wurde erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	—	—	—	48,47	48,53
H	—	—	—	6,84	6,33
N	18,50	18,78	19,40	—	—

Dies beträgt im Mittel:

C	48,50
H	6,58
N	18,89
O	26,03

Die Analysen von Cramer für ein nach gleicher Weise aus gewöhnlicher Seide dargestelltes Fibroin ergaben im Mittel:

C	48,60
H	6,40
N	18,89
O	26,11
	<hr/>
	100,00

Es besteht somit kein Zweifel, dass das Fibroin sowohl als der Leim der Jama-may-Seide identisch sind mit den entsprechenden Bestandtheilen der Maulbeerspinnerseide.

Die Bestimmung der relativen Menge dieser beiden Hauptbestandtheile, welche bekanntlich ziemlich unsicher ist, wurde dennoch versucht, um doch ein ungefähres Urtheil hierüber zu gewinnen.

Es wurde zu dem Ende Jama-may-Seide bei 110° C. getrocknet gewogen, dann mit 2procentiger Salzsäure über Nacht stehen gelassen, hierauf 24 Stunden lang mit Wasser und endlich 3 Stunden lang mit Seifenlösung gekocht. Zwischen jeder der drei Behandlungen wurde getrocknet und gewogen. Die Seide verlor

in verdünnter Salzsäure	6,2 p.C.
in Wasser	13,6 "
in Seifenlösung	3,6 "
	<hr/>
zusammen	23,4 p.C.

und zeigte sich weich und gänzlich entschält.

Ein zweiter Versuch ergab 24,15 p.C. Verlust durch Entschälung.

Der Farbstoff der Jama-may-Seide lässt sich auf verschiedene Weise von den Faden trennen. Wird dieselbe mit nicht zu schwachem Weingeist, oder mit verdünntem Weingeist, dem etwa 3 p.C. Salzsäure zugesetzt sind, gekocht, so erhält man grüne Lösungen. Die erstere wird am Licht nach einiger Zeit gelb, die saure hält sich lange unverändert. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung oder durch Versetzen der saueren mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak, Abfiltriren des Niederschlags und Eindampfen scheiden sich, wenn die Flüssigkeit nur wenig Alkohol mehr enthält, grüne Tropfen aus, die gesammelt und getrocknet eine weiche amorphe Masse darstellen. Auch beim Auskochen der Seide mit Wasser scheidet sich aus dem erkalteten Decoct ein Niederschlag ab, der gesammelt und getrocknet an heissem Weingeist den grünen Farbstoff abgibt. Wird die grüne weiche Masse mit Aether behandelt, so löst sich ein Theil davon mit blaugrüner Farbe auf und es bleibt ein gelber Rückstand. Durch Abdampfen der ätherischen Lösung bleibt ein fester Rest, der aber eine mehr ins Gelbliche ziehende Farbe angenommen hat. Neuer Aether über diesen gegossen färbt sich wieder blaugrün und lässt eine kleine Menge gelber Substanz ungelöst. Dies lässt sich einige Male wiederholen, so dass angenommen werden muss, der blaugrüne Farbstoff gehe beim Abdampfen in den gelben über.

Es ist mir wegen unzureichenden Materials nicht gelungen, durch Schütteln mit Aether, der mit Chlorwasserstoff gesättigt worden, eine Zerlegung in einen blauen und einen gelben Farbstoff hervorzurufen, wie es Fremy bei dem sogenannten Chlorophyll gethan hat, auch hat die Eisenreaction in der wiedergelösten Asche, die der Farbstoff hinterliess, nur Spuren dieses Körpers angedeutet, nichtsdestoweniger muss eine gewisse Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem aus den Pflanzen durch Alkohol ausgezogenen grünen Pigmente zugegeben werden. Eine Abscheidung fettiger oder wachsartiger Materie aus dem grünen Körper war mir, ebenfalls wegen zu geringer Menge, unmöglich.

Hygroskopische Eigenschaft. Ein Strähn Jama-may-Trame und ein anderer italienischer Trame wurden unter ganz glei-

chen Umständen drei Tage unter häufigerem Ausbreiten der Faden in gewöhnlicher Luft aufgehängt, gewogen und hierauf einem getrockneten Luftstrom von 110° C. ausgesetzt und unter Abschluss äusserer Luft gewogen.

Die Jama-may-Trame verlor 12,11 p.C.

„ italienische „ „ 11,14 p.C.

Fähigkeit Beize aufzunehmen. Es waren mir aus einigen Seidefärbereien Muster von italienischer und Jama-may-Trame zugekommen, welche ganz in derselben Weise für Schwarz vorbereitet, d. h. mit Eisen gebeizt waren. Sie waren blasser als die gewöhnliche Seide erscheint, nachdem sie durch Eisenbeizen passirt ist. Eine Eisenbestimmung ergab mir für die Jama-may-Trame 0,81, für italienische Trame 1,32 p.C. Eisenoxyd. Beide Strähne waren in der gleichen Färberei und nach dem gleichen Verfahren gebeizt worden.

Wenn hieraus hervorzugehen schien, dass die Jama-may-Seide sich nur unvollständig beizen lasse und darum ihr Färbevermögen geringer sei, so wurde durch mehrere in verschiedenster Weise im Laboratorium angestellte Versuche diese Annahme im Allgemeinen bestätigt, wie aus Nachfolgendem hervorgeht.

1) Es wurde von zwei Portionen entschälter Jama-may- und italienischer Seide ein Theil zur Aschenbestimmung verwendet. Die Jama-may zeigte 1,141, die italienische 0,445 p.C. Unverbranntes. Die andere Hälfte beider wurde zusammen gebeizt in Lösung von Eisenvitriol, der durch Salpetersäure oxydirt worden, d. h. in der von den Färbern salpeterschwefelsaures Eisenoxyd benannten Flüssigkeit. Beide wurden bei 110° C. getrocknet bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte, dann eingeäschert und von dem gebliebenen Aschengehalt der oben angegebene Aschengehalt der entschälten Seide abgezogen.

Es blieb für aufgenommenes Eisenoxyd

in der Jama-may . . . 1,459 p.C.,

in der italienischen Trame 0,810 p.C.

2) In ganz ähnlicher Weise wurde mit ziemlich concentrirtem salpetersauren Eisenoxyd gebeizt.

Die Jama-may-Seide nahm um 6,79 p.C.,
die italienische 6,12 p.C.

durch Beizaufnahme zu.

Durch Einäschern und Abziehen des vorher bestimmten natürlichen Aschengehalts ergab sich Eisenoxyd

in Jama-may 3,60 p.C.,
in italienischer Seide 4,12 p.C.

3) Mit concentrirtem holzessigsäuren Eisen, welches jetzt vielfach für Schwerschwarz gebraucht wird, wurden ebenfalls beide Seidensorten gebeizt.

Es nahm auf die Jama-may 9,99 p.C.,
die italienische 8,48 p.C.

Nach dem Einäschern und Abzug des natürlichen Gehalts an mineralischen Substanzen zeigte sich

in der Jama-may-Seide 5,75 p.C.,
in der italienischen 3,73 p.C. Eisenoxyd.

Da bei diesen Versuchen stets beide Sorten durch alle Operationen hindurch mit einander liefen und die möglichste Sorgfalt gegen Täuschungen bei den Wägungen, die so leicht durch Feuchtigkeitsaufnahme veranlasst werden, eingehalten wurde, konnte man zur Annahme verführt werden, es stehe die Jama-may-Seide hinsichtlich ihres Vermögens Beize aufzunehmen nicht zurück gegen die italienische Seide. Unbefriedigt durch den Widerspruch, der sich zwischen der Seide zeigte, die in der Färberei und derjenigen, die im Laboratorium gebeizt wurde, und gemahnt durch den Umstand, dass letztere viel mehr Eisenoxyd aufnahm als die Seide, die von Färbern gebeizt und ausgewaschen war, liess ich die Muster gebeizter Seide von den Versuchen 2, welche so ungewöhnlich viel Beize aufgenommen hatten in lauem fast heissem Wasser einweichen und dann längere Zeit unter mehrfachem Wechsel des Wassers auswaschen, häufig auswinden und trocknen. Ferner wurden andere Strähne mit essigsäurem Eisen gebeizt und sehr stark ausgewaschen und ausgegungen.

Ich erkannte auf diesem Wege, dass sich ein sehr grosser Theil der Beize noch entfernen liess und fand durch Ein-

ärschern, dass die Jama-may-Seide vom Versuche 2 viel weniger Eisenoxyd enthielt als die italienische.

Anstatt 3,60 (Versuch 2) hatte die Jama-may 0,9 p.C.,
 „ 4,12 „ 2 „ „ italienische 1,3 p.C.

Gebeizt wie Versuch 3, aber stark ausgerungen, hatte
 die Jama-may 1,10 p.C.,
 die italienische 1,74 p.C.,

nach Abzug der diesen Seidenmustern eigenen Aschen an Eisenoxyd aufgenommen.

Die Seide zeigte sich nach dieser Behandlung unter dem Mikroskop der ganzen Länge der gespaltenen Coconfaden nach ganz gleichmässig mit Eisenoxyd getränkt, während die weniger sorgfältig ausgewaschene Seide (2 und 3) stellenweise ganz dunkel und verdickt aussah, und andere Stellen des Fadens blass erschienen. Die obigen Resultate erklären sich daher aus adhärender, durch recht sorgfältiges Ausringen entfernbare Beize, und wurden nur darum angeführt, um zu zeigen, wie leicht Täuschungen bei derartigen Bestimmungen möglich sind.

Färbeversuche. Diese wurden mit je 2 verschiedenen Seidemustern, d. h. einem Strähn Jama-may und einem Strähn italienischer Seide vorgenommen, welche zusammen gebeizt und ausgewaschen, also ganz genau derselben Behandlung unterworfen worden waren.

Durch Beizen mit salpetersaurem Eisenoxyd und Ausfärben in einem Gemisch zweier Lösungen von Blauholz- und Gelbholzextract wurde mit entschälter italienischer Seide ein tadelloses Rabenschwarz, mit Jama-may nur ein grauviolettes ganz ungenügendes Schwarz erhalten.

Durch Beizen mit holzessigsäurem Eisen und Ausfärben in gelöstem Campecheholzextract wurde das Schwarz auf der italienischen Seide sehr tiefdunkel, während dasjenige auf der Jama-may-Seide nur bläulich, keineswegs schwarz ausfiel.

Ganz so verhielten sich Zwirne, die mir aus verschiedenen Färbereien zukamen; sie hatten ein rohes Aussehen, zeigten sich nicht durchfärbt und häufig war der Grundton der Farbe eher blau als schwarz zu nennen.

Für die Schwarzfärberei scheint sich demnach die Jama-may-Seide nicht zu eignen. Mehr befriedigende Resultate erhielt ich mit verschiedenen Anilinfarben. Blau, Roth und Violett entsprachen weit besser als die schwarzen Muster. Jodgrün erschien weniger klar auf Jama-may-Seide als auf italienischer, war aber ziemlich satt gefärbt.

Dass man aus diesen Versuchen folgern dürfte, die einer Beize bedürftigen Farben fänden Widerstand beim Befestigen auf die Jama-may-Seide, während die ohne solche Vermittelung niederschlagbaren anwendbar sind, wage ich, ehe die Versuche mehr variirt und im Grossen ausgeführt sind, nicht zu behaupten.

Unzweifelhafte Unterschiede finden statt; sie müssen, soweit aus obiger Untersuchung geschlossen werden kann, mehr auf morphologische Gründe, Strukturverschiedenheiten des Fadens, wie die oben angegebenen, oder vielleicht auf physikalische, wie Härte des Fadens oder Porosität, zurückgeführt werden.

XXXVIII.

Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers.

Von

Dr. Hugo Trommsdorff.

(Aus: Die Statistik des Wassers und der Gewässer, ihre Wichtigkeit und bisherige Vernachlässigung und Anleitung zur maassanalytischen Bestimmung der organischen Stoffe und ihrer Zersetzungsproducte, sowie der mineralischen Bestandtheile in dem zu gewerblichen und häuslichen Zwecken dienenden Wasser. Erfurt 1869. In Commission bei Hugo Naumann.)

Hydrotimetrie.

Beschreibung der Messapparate. Darstellung der titrirten Seifenlösung.

Die hydrotimetrischen Versuche werden in einem 60 bis 80 C.C. fassenden cylindrischen Fläschchen mit Glasstöpsel ausgeführt, welches mit rings unlaufender Marke für 10, 20, 30, 40 C.C. versehen ist.

Zur Aufnahme der Seifenlösung dient eine kleine, eigenthümlich graduirte Bürette — der Hydrotimètre *).

Der Raum, welchen 2,4 C.C., von einem Kreisstrich im oberen Theil der Bürette an gerechnet, einnehmen, ist in 23 gleiche Theile getheilt und die folgenden Abtheilungen sind genau den ersten gleich. Jeder Theil bezeichnet einen Härtegrad; aber obwohl für jeden Versuch die Bürette bis zu dem Kreisstrich gefüllt werden muss, so ist der Nullpunkt erst *unter* dem ersten Strich. Um diese Eigenthümlichkeit zu erklären, ist zu bemerken, dass die Menge Wasser, welche zu *einem* Versuche dient, $\frac{1}{25}$ Liter oder 40 C.C. ist, und dass das Wasser anzusehen ist, als gebildet aus 40 C.C. *reinem* Wasser und einer gewissen Menge Salze, welche die Seife zu zersetzen im Stande ist. Um einen stehenbleibenden Schaum hervorzubringen, erfordern 40 C.C. *reinen* Wassers eine Menge Probeflüssigkeit, welche *einem* Theilstrich entspricht; hierfür ist die erste Abtheilung der Bürette reservirt und ausserhalb der Graduirung gelassen, so dass allein die folgenden Theilungen die Menge von Seife repräsentiren, welche durch die im Wasser gelösten Salze zersetzt wird.

Als Grundlage für die Probeflüssigkeit dient reine Kaliseife**), welche frei von überschüssigem Alkali sein muss und auf folgende Weise dargestellt wird: 150 Th. Bleipflaster werden im Wasserbade erweicht und 40 Th. *reines****) kohlen-saures Kali innig damit vermischt, die gleichförmige Masse wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung nöthigenfalls filtrirt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und die

*) Hydrotimètre, Probeflaschen, markirte Kochkölbchen und die titrirten Lösungen sind zu haben bei: M. Deroche, Paris, rue de l'ancienne comédie No. 19; Deltenre-Walker, Brüssel, 16 place St. Gudule; H. Trommsdorff, chemische Fabrik. Erfurt.

**) In der französischen Vorschrift ist Marseiller oder medicinische Seife vorgeschrieben, da aber, wie ich fand, bei der grossen Concentration die Lösung während der kalten Jahreszeit meist gallertartig erstarrt ist oder wenigstens Sternchen ausscheidet, da ferner von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht wurde, dass eine Seife mit freiem Alkali die Sicherheit der Resultate beeinträchtigt, so nehme ich eine Kaliseife, welche frei von diesen Uebelständen ist.

***) Warum *reines*, s. unter Chlorbestimmung.

rückständige Seife durch Abdampfen im Wasserbade möglichst von Wasser befreit.

100 Grm. dieser Seife werden in 1600 Grm. 90grädigen Alkohols durch Erhitzen im Wasserbade gelöst, die Lösung, wenn nöthig, noch heiss filtrirt und mit 1000 Grm. destillirten Wassers von 0 hydrotimetrischem Grad *) verdünnt.

Diese Seifenlösung muss so titirt sein, dass genau 23 Theilstriche der Burette, von dem Kreisstrich über 0 bis zur Zahl 22, d. h. 22 Härtegrade nöthig sind, um einen stehbleibenden Schaum mit 40 C.C. einer Chlorcalciumlösung, welche $\frac{1}{4000}$, d. h. 0,25 Grm. des reinen geschmolzenen Salzes im Liter Wasser enthält, hervorzubringen.

Werden weniger Grade zur Erzeugung bleibenden Schaums gebraucht, so ist die Seifenlösung so lange mit kleinen Mengen Wasser zu verdünnen, bis man genau den richtigen Titer erhalten hat.

Die Chlorcalciumlösung enthält also 1 Centigrm. dieses Salzes in 40 Grm. Daraus folgt, dass 22 Grade Seifenlösung durch 1 Cgrm. des Chlortürs neutralisirt werden, dass 1 Grad $\frac{0,01}{22} = 0,00045$ Grm. dieses Salzes entspricht und endlich, dass jeder Grad Probestüssigkeit, welcher durch 40 C.C. der normalen Chlorcalciumlösung neutralisirt wird, $\frac{0,01 \times 25}{22} = 0,114$ Grm. Chlorcalcium in einem Liter der nämlichen Auflösung repräsentirt.

Da es nun möglich ist, bis auf einen halben Grad den Endpunkt der Reaction zu beurtheilen, so erhellt daraus, dass die Probestüssigkeit $\frac{0,00045}{2}$ also $\frac{1}{4}$ Mgrm. Chlorcalcium in 40 Grm. Wasser anzeigen kann und dass andere Erdsalze mit grösserem Atomgewicht noch genauer bestimmt werden können.

Wenn an Stelle der Chlorcalciumlösung ein natürliches Wasser, welches Kalk- und Magnesiasalze enthält, der Prüfung unterworfen wird, so zeigt der beobachtete Grad zugleich die diesen Salzen äquivalenten Mengen von Chlorcalcium und

*) Siehe Seite 377.

von neutralisirter Seife an für ein Liter des untersuchten Wassers.

Ist beispielsweise die Härte eines Wassers gleich 20° gefunden worden, so lässt dieser Härtegrad erkennen:

1) Die Ordnungsnummer des untersuchten Wassers in der methodischen Classification.

2) Die Menge von Chlorcalcium, welche den in einem Liter enthaltenen Kalk- und Magnesiasalzen äquivalent ist, also $0,114 \times 20 = 0,228$ Grm. oder von kohlensaurem Kalk 0,2 Grm., da 1 Härtegrad = 0,010 Grm. *) dieses Salzes im Liter Wasser anzeigt.

3) Die Menge Seife, welche 1 Liter dieses Wassers neutralisirt oder unwirksam macht, nämlich 2 Grm. (1° = 1 Decigrm. Seife).

Das so zerfliessliche Chlorcalcium wählten Boudron und Boudet**), wie sie sagen im Hinblick auf die Graduierung ihrer Bürette zur Darstellung der Normallösung.

Ich ziehe vor, die 0,25 Grm. Chlorcalcium durch die äquivalente Menge bei 100° getrockneten salpetersauren Baryt zu ersetzen, also 0,59 Grm. dieses Salzes zum Liter zu lösen und damit die Titerstellung der Seifenlösung auszuführen.

Indessen lässt sich auf folgende Weise auch eine richtige Chlorcalciumlösung herstellen: Man lässt einige Stücke vom reinsten geschmolzenen Chlorcalcium einen Tag lang unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen, bringt dann das Salz sofort in ein wohl zu verschliessendes Glasröhrchen, wägt, entleert in die Literflasche, wägt das Glasröhrchen zurück und füllt die Flasche bis zur Marke mit destillirtem Wasser; hatte man beispielsweise 2,17 Grm. abgewogen, so

*) Genau 0,0103.

**) Hydrotimétrie par Boudron et Boudet. Quatrième édition, Paris Librairie de V. Masson. Place de l'école de médecine. 1866. In seiner neuesten Arbeit über Wasseruntersuchungen (Journ. Chem. Soc. [2] 1868, Vol. 6) sagt Prof. Frankland: Die Härtegrade, welche wir anwenden, drücken die Anzahl Theile von *kohlensaurem Kalk*, oder von anderen Erdsalzen die äquivalente Menge aus, welche in 100000 Th. Wasser enthalten sind (d. i. das französische System), sie harmoniren besser als Clark's Zahlen mit der decimalen Beziehungsweise der anderen analytischen Resultate.

sind die 0,25 Grm. in 115,2 C.C. der Lösung enthalten, welche man mit einer Bürette abmisst und zum Liter verdünnt.

Bestimmung des Gesammthärtegrades der Wässer.

Erster Versuch. Man beginnt damit, ungefähr 20 C.C. des Wassers in einem Reagirglas mit 1 C.C. der Seifenlösung zu versetzen; erscheint nach dem Umschütteln das Wasser opalisirend oder nur schwach milchig getrübt, so ist es zum Versuch geeignet; wenn aber Flocken oder Klümpchen sich ausgeschieden haben, so ist daraus zu schliessen, dass das Wasser zu viel Kalk- und Magnesiumsalze enthält, dass es mit destillirtem Wasser verdünnt werden muss, um seinen Härtegrad bis unter 30° herabzubringen. Die Klümpchen machen die Beurtheilung der Endreaction unsicher und die Zersetzung erfolgt nicht mehr nach den Aequivalenten. Man fügt also zu einem solchen Wasser das ein-, zwei- oder mehrfache Volum von destillirtem Wasser und zwar geschieht diese Verdünnung in dem von 10 zu 10 C.C. bis 40 markirten Fläschchen. Da ein genaues Abmessen in diesem Fläschchen nicht möglich, der Fehler bei der geringen Wassermenge schon sehr beträchtlich werden kann, so bedient man sich zum Abmessen einer 10 C.C. Pipette, von deren richtiger Calibrirung man sich erst Ueberzeugung verschafft hat. Mit dieser Pipette misst man von einem solchen sehr harten Wasser 20 oder wenn nöthig, nur 10 C.C. in das Probefläschchen und verdünnt bis zur Marke 40 mit destillirtem Wasser; je nachdem man das ein-, zwei- oder dreifache Volum von destillirtem Wasser zugesetzt hatte, hat man das doppelte, dreifache oder vierfache der beobachteten Grade zu rechnen.

Es kann vorkommen, dass das destillirte Wasser nicht vollkommen rein ist, mehr als *eine* Abtheilung der Bürette von der Seifenlösung erfordert, um stehenbleibenden Schaum zu geben. Man begreift, dass, wenn ein destillirtes Wasser statt *einer*, zwei oder drei Abtheilungen der Bürette von der Seifenlösung verbraucht, dadurch dem zu untersuchenden Wasser 1 oder 2 Grade zugefügt werden, die ihm nicht angehören und dass dieser Irrthum mit der Anzahl Volume des angewendeten destillirten Wassers multiplicirt, die Genauigkeit der Resultate wesentlich beeinträchtigen wird.

Die vorherige Prüfung des destillirten Wassers ist also von grosser Wichtigkeit. Eine andere Bemerkung betrifft die Seifenlösung selbst; es ist möglich, dass durch *langes* Stehen eine Trübung sich einstellt oder ein kleiner Bodensatz entsteht, der Titer also sich ändert, deshalb hat man vor Beginn der Untersuchung sich stets durch einen Versuch mit der Normallösung von Chlorcalcium oder salpetersaurem Baryt von dem unveränderten Titer der Seifenlösung zu überzeugen. Während der Titrirung kann durch die Wärme der Hand die Flüssigkeit sich ausdehnen, man fasst die Bürette deshalb nur mit zwei Fingern, möglichst an dem oberen schon leeren Theil oder man hält sie mit einer Holzklammer fest.

Zu 40 C.C. des Wassers setzt man in kleinen Mengen von der Seifenlösung, mischt erst durch gelindes Schwenken und versucht *dann*, ob durch kräftiges Schütteln ein *dichter, zarter* Schaum entsteht; wenn dieser Schaum nicht wieder *zusammensinkt*, sondern *wenigstens* 5 Minuten lang in völlig unveränderter Höhe auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich hält, ist der Versuch als beendet anzusehen. Auch muss sich dieser Schaum nach längerem Stehen immer wieder erzeugen lassen. Durch einige Uebung gelangt man leicht dahin, durch einen, höchstens zwei Tropfen der Seifenlösung die Entscheidung herbeizuführen.

Den Härtegrad darf man nicht eher ablesen, als bis nach vollständigem Herabfliessen der Flüssigkeit der Stand in der Bürette sich nicht weiter verändert.

Bestimmung des kohlen-sauren Kalkes, des Gypses, der Magnesia-salze und der freien Kohlensäure.

Zweiter Versuch. Man misst 50 C.C. des Wassers im natürlichen Zustande ab und fügt hinzu 2 C.C. einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak, welche $\frac{1}{60}$ dieses Salzes enthält; man rührt die Flüssigkeit heftig mit einem Glasstabe und setzt das Bechergläschen wohlbedeckt bei Seite. Meist hat sich nach einer Stunde der oxalsäure Kalk vollständig abgesetzt; man filtrirt nun die von Kalksalzen befreite Flüssigkeit durch ein trockenes Filter, misst 40 C.C. davon ab und ermittelt die Härte, welche durch die Magnesia-salze hervorgerufen

wird *und* durch die im freien Zustande im Wasser gelöst gewesene Kohlensäure, welche gleichfalls auf die Seifenlösung zersetzend einwirkt.

Ich habe beobachtet, dass dieser Versuch etwas längere Zeit beansprucht, die Magnesiasalze weniger rasch auf die Seifenlösung einwirken; schon nach dem ersten Zusatz von Seifenlösung verschwindet der durch Schütteln hervorgebrachte Schaum nicht augenblicklich. Der Versuch erfordert also mehr Sorgfalt, das Resultat ist aber durchaus nicht weniger sicher *).

Zu den circa 10 C.C. Flüssigkeit, welche man übrig behält, setzt man einige Tropfen der Lösung von oxalsaurem Ammoniak, um an dem Klarbleiben zu erkennen, dass der gesammte Kalkgehalt ausgefällt ist. Da 2 C.C. der $\frac{1}{60}$ von diesem Salz enthaltenden Lösung in 50 C.C. Wasser den 37 Härtegraden entsprechenden *kohlensauren* Kalk ausfällen, so hat man bei sehr harten Wässern 25 C.C. mit 25 C.C. destillirten Wassers zu verdünnen.

Ermittlung der bleibenden Härte.

Dritter Versuch. Ein Glaskölbchen, welches bis zu einem im *Halse* befindlichen Kreisstrich 125 C.C. fasst, wird bis zu dieser Marke mit Wasser gefüllt und über einer kleinen Wein- oder Gasflamme eine halbe Stunde lang gelinde gekocht, um die Kohlensäure zu verjagen und den kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Nach dem Erkalten stellt man durch Zusatz von desstillirtem Wasser genau das ursprüngliche Volumen her, verschliesst das Kölbchen und schüttelt das Wasser kräftig mit dem Niederschlage; dann filtrirt man und nimmt von 40 C.C. dieses filtrirten Wassers den Härtegrad, welcher bedingt wird durch die Magnesiasalze, den Gyps und eine kleine Menge von wieder gelöstem kohlensauren Kalk.

Ob der durch Kochen entstandene Niederschlag wirklich frei von *Magnesia* sei, dieses festzustellen waren die an Ma-

*) Von einer Seite ist gesagt worden, dass man bei einem beträchtlichen Gehalt an Magnesiasalzen ungenaue Resultate erhalte, ja gar nicht den Gesammthärtegrad richtig ermitteln könne; vergleichende Gewichts-Analysen mehrerer an *Magnesia* reicher Erfurter Brunnenwässer gaben mir mit den hydrotimetrischen übereinstimmende Resultate.

gnesiumsalzen so reichen Erfurter Brunnenwässer geeignet. Ich löste den Niederschlag auf dem Filter in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, liess die Lösung in das Kochkölbchen laufen, wusch das Filter nach, neutralisirte *genau* mit Ammoniak, füllte bis zur Marke mit destillirtem Wasser, fällte aus 50 C.C. mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk, filtrirte und prüfte 40 C.C. mit der Seifenlösung. Der Härtegrad war oft 0, aber selbst bei Wässern, welche 15—35° Magnesiumsalze enthielten, betrug er nicht mehr als höchstens 2°. Dieser geringe Gehalt an kohlenaurer Magnesia im kohlenauren Kalk kann vernachlässigt werden.

Bestimmung der Magnesiumsalze.

Vierter Versuch. Zu 50 C.C. des gekochten und filtrirten Wassers setzt man 2 C.C. der Lösung von oxalsaurem Ammoniak und fällt dadurch den durch Kochen nicht niedergeschlagenen Kalk.

In 40 C.C. des Filtrats wird die Härte bestimmt, welche allein durch Magnesiumsalze veranlasst sein kann.

Die zweite Probe kann man übergehen, wenn es nicht auf Ermittlung des ohnehin meist geringen Kohlenäuregehalts ankommt. Für Wässer, welche nur sehr geringe Mengen Gyps und Magnesiumsalze enthalten, wird Probe No. 1 genügen; No. 1 und 3, also die Bestimmung der natürlichen und bleibenden Härte, wird für solche Wässer ausreichend sein, deren bleibende Härte fast nur durch Gyps bewirkt wird.

Wie aus diesen vier Versuchen die den einzelnen Salzen entsprechenden Härtegrade und die Menge der Salze selbst berechnet wird, ist am besten an einigen Beispielen zu erläutern.

I. Brunnen im Hofe der Schwan-Apotheke.

Am 30. Januar 1868 war:

- 1) Der Grad des Wassers im natürlichen Zustand = 48°,
- 2) der Grad des mit oxalsaurem Ammoniak behandelten Wassers = 16°,
- 3) der Grad des gekochten und filtrirten Wassers = 34°,
- 4) der Grad des gekochten, filtrirten und mit oxalsaurem Ammoniak gefällten Wassers . . = 15°.

Zunächst sind bei No. 3 für in Wasser gelöst gebliebenen kohlensauen Kalk 3° in Abzug zu bringen.

No. 1 — 48° — repräsentirt also die Summe der durch die Kohlensäure und die verschiedenen Kalk- und Magnesiasalze auf die Seife ausgeübten Wirkungen.

No. 2 — 16° — die Magnesiasalze und die freie Kohlensäure, welche nach der Abscheidung des Kalks bleiben, folglich kommen auf die Kalksalze $48 - 16 = 32°$.

No. 3 — 34° — durch die Correction auf 31 reducirt, stellt die Magnesiasalze und die Kalksalze, ausgenommen den kohlensauen Kalk; $48 - 31 = 17°$ sind also kohlensaurer Kalk und Kohlensäure.

No. 4 — 15° — ist allein für Magnesiasalze in Anrechnung zu bringen.

Aus Obigem ergibt sich also, kurz zusammengefasst, Folgendes:

- 1) dass die Kohlensäure, die Kalk- und Magnesiasalze in einem Liter des untersuchten Wassers äquivalent sind 48 Härtegraden, dass folglich 1 Liter dieses Wassers 4,8 Grm. Seife neutralisirt;
- 2) dass die Kalksalze äquivalent sind 32°,
- 3) dass die Magnesiasalze äquivalent sind 15°,
- 4) dass die Kohlensäure äquivalent ist 1°,
- 5) dass folglich der kohlensaure Kalk $17 - 1$ äquivalent ist 16°,
- 6) dass der Gyps $32 - 16$ äquivalent ist 16°.

Das untersuchte Wasser enthält also:

1) Kohlensäure	1°,
2) kohlensauen Kalk	16°,
3) schwefelsauen Kalk	16°,
4) Magnesiasalze	15°,
also in Summa	48°.

II. Brunnen vor der grünen Apotheke.

Am 30. Juni 1868 war:

1) = 43,5°		Kohlensäure	= 0°,
2) = 11°	also	kohlensaurer Kalk	= 17,5°,
3) = 29°		schwefelsaurer Kalk	= 15°,
4) = 11°		Magnesiasalze	= 11°.

Mit Hülfe untenstehender Tabelle, welche, von einer gewissen Anzahl Verbindungen das Aequivalent eines Härtegrads auf 1 Liter Wasser berechnet, anzeigt, ist es leicht, diese Grade in Gewichte für die Salze, in Volume für die Kohlensäure zu übertragen. Man braucht nur die Anzahl der für jede Verbindung beobachteten oder berechneten Grade mit der Zahl zu multipliciren, welche einem hydrotimetrischen Grade der betreffenden Verbindung entspricht.

Aetzkalk	1° = 0,0057 Grm.
Chlorcalcium	1° = 0,0114 "
Kohlensaurer Kalk	1° = 0,0103 "
Schwefelsaurer Kalk	1° = 0,0140 "
Schwefelsaurer Kalk, kryst.	1° = 0,0175 "
Magnesia	1° = 0,0042 "
Chlormagnesium	1° = 0,0090 "
Kohlensaure Magnesia	1° = 0,0088 "
Schwefelsaure Magnesia	1° = 0,0125 "
Chlornatrium	1° = 0,0120 "
Schwefelsaures Natron	1° = 0,0146 "
Schwefelsäure	1° = 0,0082 "
Chlor	1° = 0,0073 "
Kohlensäure	1° = 0,005 Liter.

Danach enthält also, unter der Voraussetzung, dass die Magnesia an Schwefelsäure gebunden,

der Brunnen der Schwan-Apotheke

Kohlensäure	1° = 1 × 0,005 = 0,005 Liter Kohlensäure
Kohlensaurer Kalk	16° = 16 × 0,0103 = 0,165
Schwefels. Kalk, kryst.	16° = 16 × 0,0175 = 0,280
Schwefelsaure Magnesia	15° = 15 × 0,0125 = 0,187

Im Liter also 0,632 Grm.

Der Brunnen vor der grünen Apotheke

Kohlensaurer Kalk	17,5° = 17,5 × 0,0103 = 0,180
Schwefelsaurer Kalk, kryst.	15° = 15 × 0,0175 = 0,262
Schwefelsaure Magnesia	11° = 11 × 0,0125 = 0,137

Im Liter also 0,579 Grm.

Die Gesammtmenge der schwefelsauren Salze wird auf folgende Weise hydrotimetrisch ermittelt.

Fünfter Versuch. Die Schwefelsäure wird in dem gekochten und filtrirten Wasser bestimmt, wovon schon zu Versuch 3 und 4 verbraucht worden war. Man setzt zu 40 C.C.

dieses Wassers, dessen Härtegrad beispielsweise 16 sei, das Aequivalent von 16° an salpetersaurem Baryt, das heisst $\frac{8}{10}$ C.C. *) einer titrirten Lösung dieses Salzes, welche in einem C.C. 20 Härtegrade repräsentirt **). Man erhält also eine Flüssigkeit, welche 20 hydrotimetrische Grade darstellt, wovon 16 auf Baryt kommen; die Einwirkung der Säure der im Wasser enthaltenen schwefelsauren Salze auf den Baryt giebt nun Veranlassung zur Bildung eines Niederschlags von schwefelsaurem Baryt, welcher den Härtegrad proportional der Menge dieses Salzes, welches sich gebildet hat, sinken macht; wenn man dann nach dem Absetzen des Niederschlags die Flüssigkeit filtrirt, titirt und dabei findet, dass der Härtegrad auf 20 herabgesunken ist, so sind die fehlenden 12 Grade offenbar für Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in Anrechnung zu bringen. Wie viel salpetersauren Baryt man zuzusetzen hat, lässt sich natürlicherweise nicht angeben, jedenfalls viel mehr als nöthig, um die Schwefelsäure des Gypses zu fällen. Vor dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts nimmt man mit einem Glasstäbchen, oder besser mit einem dünn ausgezogenen Glasröhrchen, eine geringe Menge Flüssigkeit heraus und bringt sie auf einem Uhrgläschen mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, wodurch eine Trübung an der Berührungsstelle entstehen muss, widrigenfalls noch mehr salpetersaurer Baryt zuzusetzen ist.

Chlorbestimmung.

Sechster Versuch. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der schwefelsauren Salze, indem man die Lösung von salpetersaurem Baryt durch eine gleichwerthige, also auch per C.C. 20° repräsentirende Lösung von salpetersaurem Silber substituirt, welche durch Auflösen von 2,78 Grm. dieses Salzes zu 100 C.C. erhalten wird.

Es ist aber hierbei unbedingt nothwendig, sich durch den Versuch zu überzeugen, dass 1 C.C. mit destillirtem Wasser verdünnt, wirklich 20° Seifenlösung braucht. Ent-

*) Abgemessen mit einer in $\frac{1}{100}$ getheilten Ein-C.C.-Pipette.

**) Wird erhalten durch Auflösen von 2,14 Grm. salpetersaurem Baryt in 100 C.C. Wasser.

hielt die Seifenlösung Chlorverbindungen, so würden weniger als 20° erforderlich sein und hat man das Mittel mehrerer Versuche festzustellen und dann auf die Etiquette der Flasche zu schreiben, z. B. 1 C.C. = 15°, je nach dem Ausfall des Versuchs.

Die Berechnung auf schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen wird folgendermaassen ausgeführt:

Brunnen in der Schwan-Apotheke am 30. Januar 1868.

Sulfate.

40 C.C. des gekochten filtrirten Wassers von 34°
 versetzt mit 1,80 C.C. salpeters. Barytlösung = 36°
 (1 C.C. = 20°) 70°

20 C.C. des Filtrats mit 20 C.C. destillirtem Wasser verdünnt, brauchten 21,5° Seifenlösung, also die angewandten 40 C.C. = 43°. Von 70 war also der Härtegrad auf 43 herabgegangen, also sind die fehlenden 27° für schwefelsaure Salze in Anrechnung zu bringen.

Chlorverbindungen.

Zu 40 C.C. von 34° — 2,16 C.C. Silberlösung (1 C.C. = 18°),
 = 39° 20 C.C. der vom Chlorsilber abfiltrirten
 73° Flüssigkeit mit 20 C.C. destillirtem
 41° Wasser verdünnt, brauchten 20,5°
 32° also die 40 C.C. = 41°.

Also kommen auf Chlorverbindungen 32°.

Von den 27° Sulfate sind erst 16° für den schwefelsauren Kalk abzuziehen, die bleibenden 11° sind schwefelsaure Magnesia; wir haben aber 15° Magnesiumsalze, also bleiben für Chlormagnesium 4°, und da wir endlich 32° Chlorverbindungen gefunden, so bleiben für Chlornatrium 28° übrig. Wir haben also

Kohlensauren Kalk	16° = 0,165,
Schwefelsauren Kalk, kryst.	16° = 0,280,
Schwefelsaure Magnesia	11° = 0,137,
Chlormagnesium	4° = 0,036,
Chlornatrium	28° = 0,336,

Im Liter 0,954 Grm.

An Schwefelsäure enthält also das Wasser im Liter
 $27 \times 0,0082 = 0,221$ Grm.

Brunnen vor der grünen Apotheke am 30. Juni 1868.

Sulfate.

20 C.C. von No. 3,

20 „ destillirtes Wasser,

40 C.C. = 14,5°, dazu 1,95 C.C. Barylösung,

also 39,0° 20 C.C. des Filtrats brauchten 18,4°,

53,5° also 40 = 36,8°.

36,8°

16,7° Sulfate für 20 C.C. Wasser von 3, also

40 C.C. = 33,4°.

Chlorverbindungen.

20 C.C. Wasser von No. 3,

20 „ destillirtes Wasser,

40 C.C. = 14,5°, dazu 1 C.C. Silberlösung (1 C.C. = 19°),

19,0° 20 C.C. des Filtrats brauchten 14, also

33,5° 40 = 28°

28,0

5,5° Chlorverbindungen in 20 C.C. Wasser von

No. 3, also 40 C.C. = 11°.

Von den 33,4° Sulfaten kommen 15 auf schwefelsauren Kalk, 11 auf schwefelsaure Magnesia und es bleiben für schwefelsaures Natron 7.

Chlorverbindungen können *hier* also nur für Chlornatrium in Rechnung kommen.

Das Resultat sämmtlicher hydrotimetrischen Versuche ist demnach :

Kohlensaurer Kalk 17,5° = 0,180,

Schwefelsaurer Kalk 15° = 0,262,

Schwefelsaure Magnesia 11° = 0,137,

Schwefelsaures Natron 7,4° = 0,108,

Chlornatrium 11° = 0,132,

im Liter = 0,819 Grm.

Da diese Chlorbestimmung immerhin an Schnelligkeit der durch Titiren mit $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung nachsteht, welche höchstens 3 Minuten beansprucht, so ist letztere vorzuziehen, wo es sich nur um die Bestimmung des Chlors handelt. Die $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung wird erhalten durch

Lösen von 17 Grm. geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd zum Liter Flüssigkeit.

50 C.C. des Wassers werden in ein Becherglas abgemessen, 2—3 Tropfen einer concentrirten Lösung von reinem neutralen chromsauren Kali zugefügt, und nun unter Umrühren so lange die Silberlösung aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette oder aus einer Messpipette zugesetzt, bis der anfangs weissliche Niederschlag eine schwach brännliche Farbe angenommen hat.

Die verbrauchten C.C. der Silberlösung geben, mit 11,7 multiplicirt, in Centimetern den Gehalt eines Liters Wassers an Kochsalz oder die Menge des Chlors als Kochsalz berechnet in 100000 Theilen.

Beispiele: Brunnen im Preussischen Hof.

50 C.C. erforderten 2 C.C. Silberlösung $2 \times 11,7 = 23,4$
Cgrm. Kochsalz im Liter.

Brunnen in der Gärtnerei von Halt.

50 C.C. = 0,4 C.C. Silberlösung = 4,68 Cgrm. = 0,0468
Grm. Kochsalz im Liter.

Bestimmung der organischen Substanzen.

Nach obigen Mittheilungen muss das übermangansaure Kali in *alkalischer* Lösung angewandt werden; einige Versuche überzeugten mich von der weit energischeren Einwirkung, und prüfte ich nun zunächst das von Prof. Schulze bei der Untersuchung der Brunnen befolgte Verfahren: 3 Portionen von je 30 C.C. des Wassers werden mit etwas Kalkmilch versetzt, zu der einen 2, zur zweiten 5, zur dritten 10 C.C. einer Lösung von 1 Th. übermangansaurem Kali in 10000 Th. Wasser hinzugefügt. Durch Sedimentirung klärt sich das Gemisch rasch und nach zwei Stunden beobachtet man, welches Gemisch sich entfärbt hat, resp. noch gefärbt erscheint. Einen genaueren vergleichenden Maassstab für den Grad der Färbung geben reine Lösungen von 1, 2, 3 Th. übermangansauren Kalis in 30000 Th. reinen Wassers; die Vergleichung geschieht, indem man diese Lösungen in Reagirgläser von gleicher Weite, daneben in ein eben solches das von dem Manganoxysediment klar abgessene Wasser giesst und durch

die Gläser gegen weisses Papier sieht, es zeigt sich dann genau, welcher der drei Probestüssigkeiten das zu prüfende Wasser in dem Grade der Färbung gleicht, wie viel also von der zugesetzten Uebermangansäure unreducirt geblieben ist.

Wenn es sich nur um eine einmalige Untersuchung, nur darum handelt, die Brunnenwässer in vielleicht vier Kategorien zu bringen: gut, ziemlich, mittel, schlecht, so ist eine *derartige* vergleichende Prüfung durchaus genügend. Es wird weiter unten gezeigt werden, wie durch vergleichende Farbenreactionen sehr gute Resultate zu erhalten sind, aber unbedingtes Erforderniss ist, dass die zu vergleichenden Flüssigkeiten bei gleichem Gehalt auch gleiche Farbenintensität zeigen. Nach meinen Versuchen geht nun die anfangs rein rosenrothe Färbung der Chamäleonlösung bei Gegenwart von Kalkmilch nach einigem Stehen in ein unreines Blau über, wodurch jede Vergleichung mit reiner Lösung unmöglich wird. Oft erscheint ferner die Lösung durchaus farblos und enthält doch noch unzersetztes Permanganat. Nach dem Ansäuern erscheint nämlich die farblose, vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit häufig wieder rosa gefärbt und oft verschwindet diese Färbung auch nach längerem Stehen nicht, es war also keine Oxalsäure vorhanden.

Ich versuchte nun mit dieser sauern Lösung die Vergleichung zu ermöglichen; die angesäuerte, vorher alkalische Lösung zeigte aber jetzt einen Stich ins Gelbe, mehr oder weniger, je nach der Menge von reducirtem Chamäleon, so dass sich nicht, auch nur annähernd, eine Entscheidung treffen liess. Die Kalkmilch durch Kali oder Natronlauge zu ersetzen, erwies sich ebenfalls als nicht zum Zwecke führend, da hierbei fast stets die rothe Färbung in eine grüne übergang und ausserdem die Flocken von Manganoxyd zu lange in der Flüssigkeit suspendirt blieben. Ich wollte nun feststellen, wie viel durch eine länger als zwei Stunden dauernde Einwirkung Permanganat reducirt werden würde, und stellte mit verschiedenen Brunnenwässern ganze Reihen von Versuchen an, indem ich in Glasstöpselflaschen zu je 30 C.C. der mit 2 C.C. dünner Kalkmilch vermischten Wasser je 2, 4, 6, 8 bis 20 C.C. Chamäleonlösung (1 : 10000) setzte.

Von jedem Wasser hatte ich so 10 Proben hergestellt. Die Menge Chamäleon, welche nach 2 Stunden entfärbt, war so gering, die nach 12—24 Stunden reducirte Menge selbst bei Brunnenwässern, bei denen ein erheblicher Gehalt an unzersetzten organischen Stoffen durchaus unwahrscheinlich, so bedeutend, dass die Ursache nicht in dem Wasser gesucht werden konnte.

Beispielsweise waren entfärbt:

- 1) Nach 2 Stunden 4 C.C., nach 12 Stunden 8 C.C., nach 24 Stunden 12 C.C.
- 2) Nach 2 Stunden 4 C.C., nach 12 Stunden 12 C.C., nach 16 Stunden 16 C.C.
- 3) Nach 2 Stunden 1 C.C., nach 12 Stunden 6 C.C., nach 24 Stunden 10 C.C.
- 4) Nach 2 Stunden 5 C.C., nach 12 Stunden 16 C.C.

Die Kalkmilch, obgleich aus Marmorätzkalk bereitet, entfärbte Chamäleon, wie ohne Wasserzusatz angestellte Versuche zeigten.

Da alle diese Resultate mich nicht veranlassen konnten, dieses Verfahren zu empfehlen, so ging ich dazu über, zu prüfen, ob durch Kochen des Wassers mit Aetzkali und auf Oxalsäure gestellter Chamäleonlösung sicherere Ergebnisse zu erhalten sein würden. Von der Chamäleonlösung soll, wie Schulze sagt, eine jedenfalls weit mehr als zur Vollendung der Oxydation ausreichende Menge angewandt werden und eine Quantität Kalilauge, welche auf 1 Th. des in dem Gemisch enthaltenen übermangansauren Kalis mindestens 10—20 Th. Kalihydrat enthält.

Es war zunächst festzustellen, dass Chamäleonlösung mit Kalihydrat gekocht wirklich unverändert bleibt. Zu dem Ende kochte ich die titrirte Lösung einmal, unter Zusatz von frisch im Silbertiegel geschmolzenem, gewöhnlichen Aetzkali, ein zweites Mal mit desgl. reinem, mit Alkohol gereinigtem Kali, endlich mit chemisch reinem Kali, dargestellt aus schwefelsaurem Kali und Barythydrat; die beiden ersten (angewandt 30fache Menge des Permanganats) hatten eine bedeutende Menge von der Chamäleonlösung reducirt, aber auch beim dritten Versuch war der Titer schwächer geworden.

Bei der Darstellung dieses Aetzkalis sind, herrührend vom Auswaschen des schwefelsauren Baryts, sehr grosse Mengen Flüssigkeit einzudampfen, was nur in Silberkesseln vorgenommen wird, die Färbung des geschmolzenen Präparats wird *nicht* durch Eisen veranlasst, sondern durch organische Stoffe; das destillirte Wasser, Condensationswasser des Dampfkessels, ist zwar völlig frei von Chlor, enthält aber bisweilen viel organische Stoffe.

In dem aus Natrium bereiteten Aetznatron, wie es jetzt die meisten grösseren chemischen Fabriken liefern (Natrium hydric. puriss.) fand ich endlich ein geeignetes, auf Chamäleon nicht wirkendes Alkali; dasselbe wird bekanntlich durch allmählichen, tropfenweisen Zusatz von Wasser zu dem in silbernen Kesseln befindlichen Natriummetall erhalten. Die Chamäleonlösung stelle ich auf $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäure, so, dass gleiche Volume sich zersetzen. Aus Normaloxalsäure, die ja in den meisten Laboratorien vorrätig, lässt sich jeden Augenblick die $\frac{1}{100}$ normale herstellen; gleiche Volume sind bei der Rechnung bequem und gerade dieser Verdünnungsgrad für die Prüfung natürlicher Wässer sehr geeignet, da man nicht zu kleine, aber auch nicht zu grosse Mengen Flüssigkeit gebraucht. Zur Bereitung dieser Lösungen ist ein auf Permanganat nicht einwirkendes destillirtes Wasser unbedingtes Erforderniss und darf man sich durchaus nicht damit begnügen, zu glauben, dass das, in Folge seiner Bereitungsweise, zur Disposition stehende destillirte Wasser genügend rein sein müsse. Eine Chamäleonlösung von oben angegebener Concentration, einmal aus destillirtem Wasser unseres Dampfkessels bereitet, entfärbte sich einmal gänzlich beim 10 Minuten langen Kochen mit Natron. Destillirtes Wasser aus sämtlichen hiesigen Apotheken und Mineralwasser-Anstalten an einem Tage entnommen und nach dem unten genau beschriebenen Verfahren untersucht, entfärbte pro 100 C.C.:

1) Acht Tage alt	1,1 C.C.
2) " " "	2,4 "
3) Dasselbe durch Kohle filtrirt	1 "
4) " " " "	3,4 "

5)	Dasselbe durch Kohle filtrirt	4,8 C.C.
6)	Acht Tage alt	4 "
7)	" " "	1,4 "
8)	" " "	2 "
9)	" " "	3,4 "

Das Wasser unseres Fabrik-Brunnens brauchte an demselben Tage für die gleiche Menge nur 1,4 C.C. und der Brunnen der Schwan-Apotheke 1 C.C.

Ich destillirte nun nach Stas' Angabe Wasser, welches mit rohem mangansauren Kali und gewöhnlicher Kalilauge einige Tage gestanden hatte, aus einer kupfernen Blase, ohne die Verbindungsstellen durch Blase, Mehlkitt oder dergleichen dicht zu machen; die erste Hälfte des Destillats entfärbte noch mehr, als das dazu verwendete Wasser vorher entfärbt hatte; die letzte Hälfte brauchte pro 100 C.C. — 1 C.C. Chamäleon.

Brunnenwasser, von welchem 100 C.C. — 1 C.C. Chamäleon entfärbten, liess ich 24 Stunden mit reinem krystallisirten übermangansauren Kali und etwas reinstem Aetznatron stehen und destillirte einen Theil vorsichtig aus einer Retorte unmittelbar in die Vorlage, einen anderen aus der silbernen Blase mit silbernem Helm, worin der Alkohol bei der Bereitung des Kali hydricum purum abdestillirt wird; an den in ein Rohr ausgezogenen Theil des Helms passte das Platinrohr, worin ich Molybdänoxyd und Wolframsäure reducire; dasselbe diente hier statt der Glasröhre des Liebig'schen Kühlers, der Helm war nur mit Klammern auf der Blase befestigt, nirgends war lutirt, so dass das Wasser nur mit Metall in Berührung kommen, also durchaus keine organischen Stoffe aufnehmen konnte. Weiterhin, bei der Besprechung des Gehaltes des destillirten Wassers an Ammoniak und salpetriger Säure werde ich auf diesen Destillations-Apparat zu verweisen haben.

Anfänglich entfärbte das aus der Retorte und aus der Blase erhaltene Destillat per 100 C.C. noch 1—1,2 C.C., später nicht mehr als 0,4—0,5 C.C. Zu jeder Probe hatte ich mit 10 C.C. Chamäleon und entsprechender Menge Natron gekocht, aber auch bei Anwendung der doppelten und drei-

fachen Menge wurde nicht mehr reducirt, woraus hervorgeht, dass die Lösung sich unverändert kochen lässt und die sehr geringe Menge Chamäleon doch noch eine Spur von etwas vorfand, was sie höher oxydiren konnte.

Zur Bereitung der titrirten Lösungen genügt es, wenn 100 C.C. destillirtes Wasser nicht mehr als höchstens 1 C.C. entfärben. Werden, wie in den meisten Laboratorien, die Blasen nur zur Gewinnung von destillirtem Wasser gebraucht, so genügt ein kleiner Zusatz von krystallisirtem übermangansauren Kali und etwas reinem Natron, um nach Wegnahme des zuerst übergehenden Viertels ein reines Wasser zu erhalten. Keinenfalls dürfen aber die Verbindungsstellen mit organischen Kitten dampfdicht gemacht werden.

Ich begann nun vergleichende Versuche, nicht durch Zusatz von bekannten organischen Stoffen zu destillirtem Wasser, sondern mit Brunnenwässern, auf deren Untersuchung es ja abgesehen war, an diesen wollte ich auch mir ein Urtheil bilden dartüber, wie lange zu kochen, ob das Wasser erst theilweise einzudampfen sei, und welcher Ueberschuss von Chamäleon nöthig. Ein vorheriges Concentriren der Brunnenwässer halte ich nach dem Ergebnisse meiner Versuche nicht nur für überflüssig, sondern sogar für nicht gerathen; Brunnen und unreines Flusswasser um ein Drittel, die Hälfte oder zu drei Viertel verdampft, brauchte bei nachherigem Kochen in alkalischer Lösung nie mehr als das Wasser im natürlichen Zustande, häufig aber bedeutend weniger; beispielsweise verbrauchte der Brunnen der Schwan-Apotheke pro 100 C.C. — 1 C.C., nachdem ein Drittel verkocht war, nur 0,8; Hirschlachwasser 5 C.C., um die Hälfte eingedampft, nur 3,3 C.C.; dasselbe Wasser in neutraler Lösung ohne Natronzusatz gekocht, im natürlichen Zustand 2,6 C.C.

Nach 10 Minuten langem Kochen war meist eine beträchtlich grössere Menge reducirt als nach 5 Minuten; dagegen war der Mehrverbrauch selbst bei halbstündigem Kochen nur unbedeutend.

Es waren nun noch über die Haltbarkeit der titrirten Lösungen Versuche anzustellen. *Beide, die Chamäleonlösung wie auch die Oxalsäurelösung werden durch Licht zersetzt.* Dass

dies bei der Oxalsäurelösung der Fall, darauf wurde vor Kurzem aufmerksam gemacht. Bisher war diese Veränderung des Titors durch das Licht wohl übersehen worden, weil die Normallösung fast nur zur Alkalimetrie gebraucht wurde und kleine Differenzen hierbei nicht so scharf zu bestimmen sind, als mit der auf $\frac{1}{100}$ Normallösung gestellten Chamäleonlösung. Von $\frac{1}{100}$ Normallösung, welche genau das gleiche Volum Chamäleon zersetzte, brauchten 10 C.C. nur 8 Chamäleon, nachdem ich die Oxalsäurelösung eine Woche lang im Juni den Sonnenstrahlen ausgesetzt; dagegen hat sich die Lösung, im Dunkeln aufbewahrt, bis jetzt 6 Monate lang absolut unverändert gehalten. Noch bedeutender ist die Einwirkung des Sonnenlichts auf Chamäleonlösung.

Beide Lösungen sind deshalb im Dunkeln aufzubewahren. Zum Verbinden der Glasstöpselflaschen ist Blase, welche einige Stunden in Glycerin gelegen, sehr zu empfehlen; die Blase wird durch diese Behandlung dauernd weich und schmiegsam.

Anleitung zur Bestimmung der organischen Stoffe.

Bereitung der titrirten Lösungen.

63 Grm. reinste krystallisirte Oxalsäure werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst, von dieser Normal-Lösung werden 10 C.C. zu einem Liter verdünnt, mit dieser $\frac{1}{100}$ normal Oxalsäure-Lösung wird die Chamäleonlösung titriert.

Grössere, dickere Krystalle von Oxalsäure schliessen Wasser ein, zerreibt man dieselben, so ist wieder schwierig zu erkennen, ob nach dem völligen Trocknen nicht schon etwas verwittert ist. Man bereitet sich deshalb aus solchen Krystallen eine heisse concentrirte Lösung und erhält durch rasches Erkalten sehr dünne glasglänzende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

0,63 Grm. Oxalsäure reduciren 0,3165 Grm. übermangansaures Kali, so viel enthält also eine Lösung im Liter, welche sich mit $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure zu gleichen Volumen zersetzt. Man löst ungefähr 0,32 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali in einem Liter *reinsten* destillirten Wassers. Zur genauen Titerstellung werden 20 C.C. der Oxalsäurelösung in einem

Kochfläschchen oder Becherglas mit 2 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) auf circa 60° erwärmt, worauf man aus einer sogenannten Chamäleon-Bürette von der Permanganatlösung so lange zufließen lässt, bis die Flüssigkeit beim Umrühren nicht mehr entfärbt wird, 1 oder 2 Tropfen genügen zur Hervorbringung der bleibenden, *schwach* röthlichen Färbung am Ende des Versuchs. Wurden weniger als 20 C.C. verbraucht, so ist mit Wasser so lange zu verdünnen, bis genau gleiche Volume der Lösungen sich zersetzen.

Die Natronlauge stellt man dar durch Auflösen von 1 Th. *frisch geschmolzenem* reinsten, aus Natriummetall bereiteten Aetznatron in 2 Th. reinem destillirten Wasser.

Ausführung der Titrirungen.

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 C.C. in einem circa 300 C.C. fassenden Kochfläschchen mit $\frac{1}{2}$ C.C. der Natronlauge und 10 C.C. Chamäleonlösung zum Kochen erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit bis auf 70—80° erkalten gelassen, dann 5 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und 3 Vol. destillirtes Wasser) zugesetzt und aus einer Bürette 10 C.C. der $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure; war die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Schwefelsäure noch stark gefärbt, so wird sie jetzt bald vollkommen farblos geworden sein; und nun — aber nicht früher — wird vorsichtig, unter Umschütteln, von der Chamäleonlösung bis zur *schwachen* Röthung zugetröpfelt. Die hierzu nöthige Anzahl C.C. ist gleich derjenigen, welche zur Reduction der organischen Stoffe gedient hatte; allgemein ausgedrückt, ist es die Differenz zwischen der Summe der verbrauchten Chamäleon- und der Oxalsäurelösung.

Wäre z. B. die Flüssigkeit nach Zusatz von 9 C.C. Oxalsäure schon farblos geworden und würde dann noch 1 C.C. Chamäleon verbraucht, so sind 2 C.C. Chamäleon durch organische Stoffe zerstört worden. Es ist jedoch anzurathen, nach dem Ansäuern auf einmal das dem angewandten Chamäleon gleiche Volum Oxalsäurelösung zuzusetzen, weil die Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit dadurch beschleunigt wird.

Sind mehr als 4 C.C. zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht worden, so ist ein zweiter Versuch mit mehr

Chamäleon und entsprechend mehr Natronlauge anzustellen, denn der Ueberschuss an Chamäleon muss so gross sein, dass nur circa $\frac{1}{3}$ durch das Kochen reducirt wurde.

Mit 10 C.C. stets anzufangen, ist aber deshalb genügend, weil gute Brunnenwässer nicht mehr als 1—2 C.C. entfärben. Vor Beginn der Untersuchungen hat man sich stets durch einen Versuch Ueberzeugung zu verschaffen, dass der Titer unverändert geblieben ist; eventuell ist er durch Zusatz von etwas concentrirter Lösung wieder genau herzustellen.

Als vergleichender Ausdruck für den Werth des Wassers gilt die Menge von krystallisirtem Salz, welche von einem Liter Wasser reducirt wird, oder der zur Oxydation verwandte Sauerstoff. Wenn gleiche Volumen sich zersetzen, so enthält 1 C.C. = 0,0003165 Grm. übermangansaures Kali oder = 0,00008 Grm. verwendbaren Sauerstoff.

Beispiele.

Unser Fabrikbrunnen am 24. Juli 1868:

100 C.C. Wasser, $\frac{1}{2}$ C.C. Natronlauge, 10 C.C. Chamäleon 10 Minuten gekocht, nach dem Ansäuern 10 C.C. Oxalsäure, dann 1,2 C.C. Chamäleon, also per Liter 12 C.C., enthaltend $0,0003165 \times 12 = 3,8$ Mgrm. krystallisirtes übermangansaures Kali oder $0,00008 \times 12 = 0,96$ Mgrm. verwendbaren Sauerstoff.

Gera-Flusswasser, filtrirt am 7. August 1868.

100 C.C. Wasser, 1 C.C. Natronlauge, 15 C.C. Chamäleon 10 Minuten gekocht; nach dem Ansäuern 12 C.C. Oxalsäure, dann 2 C.C. Chamäleon; $(15 + 2) - 12 = 5$ C.C. Chamäleon, also per Liter 50 C.C., enthaltend $0,0003165 \times 50 = 15,8$ Mgrm. krystallisirtes übermangansaures Kali oder $0,00008 \times 50 = 4$ Mgrm. verwendbaren Sauerstoff.

24. Juli Brunnen der Schwan-Apotheke per Liter 3,1 Mgrm. = 0,8 Mgrm. Sauerstoff.

7. Aug. Brunnen vor der grünen Apotheke per Liter 9,5 Mgrm. = 2,4 Mgrm. Sauerstoff.

7. Aug. Brunnen in der grünen Apotheke per Liter 4,1 Mgrm. = 1,04 Mgrm. Sauerstoff.

Nach vierwöchentlichem Stehen in luftdicht verschlossenen Flaschen war das Wasser aus dem Brunnen in der Apo-

theke noch klar, ohne Bodensatz, das dem Brunnen vor der Apotheke entnommene hatte einen grünen Bodensatz gebildet, letzteres enthielt auch eine Spur Ammoniak, wovon ersteres absolut frei war.

Umgekehrt verhielt es sich mit den Erdsalzen; der Brunnen in der Apotheke hatte über 100 Härtegrade, der vor dem Hause nur einige 40.

7. Aug. Brunnen vor der Lorenz-Kirche per Liter 5 Mgrm.
= 1,28 Mgrm. Sauerstoff.

8. Aug. Brunnen vor der Regler-Kirche per Liter 4,1 Mgrm.
= 1,04 Mgrm. Sauerstoff.

10. Aug. Bergstrom per Liter 19,6 Mgrm. = 5 Mgrm.
Sauerstoff.

Brunnen Anger vor dem Lucius'schen Hause per Liter
13,3 Mgrm. = 3,36 Mgrm. Sauerstoff.

10. Dec. Gerawasser per Liter 31,65 Mgrm. = 8 Mgrm.
Sauerstoff.

23. August Nachmittags:

Gera oberhalb der Stadt per Liter 31,65 Mgrm. = 8 Mgrm.
Sauerstoff.

Gera unterhalb der Stadt per Liter 20,57 Mgrm. = 5,2
Mgrm. Sauerstoff.

Beim Austritt aus der Stadt war also an diesem Tage der Fluss weniger reich an organischen Stoffen als vor dem Eintritt, dagegen hatte der Ammoniak-Gehalt (s. unten) in der Stadt zugenommen.

Da kohlen-saures Eisenoxydul Chamäleon reducirt, so wird in den seltenen Fällen, wo die Menge desselben in einem Wasser beträchtlich, eine Correctur nöthig. Die Oxydirung der Eisenoxydulsalze erfolgt durch übermangansaures Kali *augenblicklich*, schon in der Kälte, man tröpfelt deshalb zu dem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser unter Umschütteln rasch so viel Chamäleon, bis die Flüssigkeit, wenn auch nur ganz kurze Zeit, röthlich gefärbt bleibt.

Nur für den Fall, dass bei Gegenwart von Eisen auch viel salpetrigsaure Salze vorhanden, würde die Eisentitri- rung nicht genau ausfallen, die salpetrige Säure wirkt aber viel langsamer auf Chamäleon.

Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle können nur unter ganz ausnahmsweisen Verhältnissen im reinen Wasser enthalten sein und ist in solchem Falle jede weitere Prüfung überflüssig, da es als Trinkwasser nicht zu brauchen ist.

Ueber Correctionen bei Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure wird unten, bei der „Bestimmung der salpetrigen Säure“, das Nöthige angegeben werden.

Bestimmung des Ammoniaks.

In der von Nessler zuerst empfohlenen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung besitzen wir ein Reagens auf Ammoniak, welches an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt, welches alle anderen Ammoniak-Proben weit übertrifft. E. T. Chapman *) und W. A. Miller **) waren die ersten, welche Versuche machten, dieses Reagens zur vergleichenden quantitativen Bestimmung anzuwenden bei der Analyse natürlicher Wässer, in denen der Ammoniakgehalt zwar sehr verschieden, in den allermeisten Fällen aber so gering ist, dass er durch andere Methoden gar nicht oder nur schwierig bestimmt werden kann. Das bei der Destillation der Wässer mit Barythydrat erhaltene Product verglichen sie mit Ammoniaksalzlösungen von bestimmtem Gehalt, durch die gelbe Färbung, welche in beiden nach Zusatz von Nessler's Reagens entsteht. Eine langsam geleitete Destillation ist aber eine Operation, die noch viel zu umständlich und zeitraubend ist, wo es sich um fortgesetzte Prüfungen eines Wassers oder um die Untersuchung vieler Hunderte von Wässern handelt und mit Recht macht Frankland in seiner neuesten Arbeit ***) über Trinkwasser darauf aufmerksam, dass beim Kochen einer alkalischen Lösung von Harnstoff letztere Ammoniak ausgiebt; er hat deshalb Wasser im natürlichen Zustande angewandt, nachdem er durch kohlen-saures Natron die Erdsalze vorher ausgefällt und entfernt hat, was unbedingt nöthig, da bei

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1865, p. 457.

**) Journ. of Chem. soc. Vol. XVIII, p. 125. Miller, on the analyses of potable waters.

***) Journ. of Chem. soc. Ser. 2. Vol. VI. March. 1868. XI. On the analyses of potable Waters by Frankland F. R. S. and E. Armstrong Esq.

Gegenwart derselben durch das Nessler'sche Reagens eine Trübung entsteht, welche einen Vergleich über Farbenintensität absolut unmöglich macht.

Ferner muss das Wasser farblos sein, denn jede, in einer 6—8 Zoll hohen Schicht merkliche Färbung wird die Genauigkeit der Farbenprobe sehr beeinträchtigen. Frankland hat sich überzeugt, dass eine in dem Wasser vorgenommene Fällung von Eisenoxyd oder Thonerde zwar dasselbe entfärbt, dass aber diese Oxyde etwas Ammoniak zurückhalten, was beim Fällen von kohlsaurem Kalk, der auch Entfärbung bewirkt, nicht stattfindet. Frankland lässt deshalb dem Wasser einige Tropfen einer concentrirten Chlorcalciumlösung zusetzen, dann einen kleinen Ueberschuss von kohlsaurem Natron, und er erklärt das, nach halbstündigem Stehen von dem Niederschlage abfiltrirte Wasser für geeignet zur vergleichenden Farbenbestimmung.

Nach den von mir angestellten Versuchen wird der Zweck, nach Zusatz von Nessler's Reagens eine klare, gelbe Flüssigkeit zu erhalten, nicht erreicht; andere zu beobachtende Kautelen giebt Frankland nicht an — ich habe vor mir *Journal of the Chemical society*, March 1868 — und doch wird dem so behandelten Wasser nicht nur Ammoniak zugeführt werden, sondern es kann auch, aus anderen Gründen, eine Trübung entstehen, und selbst die geringste Opalisirung macht eine genaue Bestimmung des Ammoniaks unmöglich. Die Beseitigung dieser Uebelstände, die Vermeidung der Fehlerquellen ist mir vollkommen gelungen und diese Bestimmungsweise kleiner Mengen Ammoniak im Wasser lässt in der That nichts zu wünschen übrig.

Frankland empfiehlt zur Bereitung des Reagens die von Hadow angegebene Modification. Ich stellte mir beide Lösungen dar und fand, dass an Empfindlichkeit die nach Nessler's Vorschrift bereitete Lösung der anderen nachsteht und zwar deshalb, weil die Färbung bei Anwendung von Hadow's Lösung eine intensivere sei. Erhält man durch Zusatz von Nessler's Lösung eine rein gelbe Färbung, so ist die in einer anderen Portion desselben Wassers durch

Hadow's Lösung hervorgebrachte Farbe dunkler, mehr orangeroth.

Ich ging nun dazu über, die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher eine Vergleichung noch möglich, fand aber zunächst, dass mein destillirtes Wasser auch ohne Salmiak-zusatz eine nicht unbedeutende Färbung durch das Reagens erhielt; also musste zunächst ein ammoniakfreies destillirtes Wasser beschafft werden. Ueber die Bildung von Ammoniak, resp. salpetrigsaurem Ammoniak im Regenwasser und beim Destilliren sind in den letzten Jahren vielfache Versuche angestellt worden von Schönbein*), Bohlig**), Liebig***), Böttger †), Schoyen ††), Zabelin †††), Thiry †*), die Ergebnisse waren nicht immer übereinstimmend, auch wurden sie verschieden gedeutet.

Zu den Destillationen, welche ich selbst ausführte, diente die oben schon beschriebene silberne Blase. Nachdem durch längeres Pumpen das in der Röhre befindliche Wasser jedenfalls entfernt war, wurde unmittelbar in die Blase das Wasser gepumpt, sofort der Helm aufgesetzt, ohne jedes Lutum, auch die Platinröhre angepasst. In dem Wasser liess sich, mit Nessler's Reagens, nicht die geringste Spur Ammoniak nachweisen, dasselbe entfärbte, nach angegebener Methode: pro Liter nur 3 Mgrm. Permanganat, die geringste, mir überhaupt vorgekommene Menge.

Das erste Viertel des Destillats enthielt so viel Ammoniak, dass noch weniger hätte durch Vergleich bestimmt werden können. In der letzten Hälfte konnte Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden.

Wurde dasselbe Brunnenwasser unter Zusatz von reinstem Aetznatron destillirt, so war das Resultat das gleiche; wurden hingegen dem Wasser einige Gramm saures schwefel-

*) Dies. Journ. 86, 131 u. 153.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, 21.

***) Ebendasselbst, 33.

†) Dingl. polyt. Journ. 163, 63.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 330.

†††) Ann. d. Chem. u. Pharm. 180, 54.

†*) Jahresber. Will. 1864, 154.

saures Kali beigefügt, so war das Destillat weit eher ammoniakfrei.

Destillirte ich nun von Neuem von den ganz ammoniakfreien Destillaten, so gaben die zuerst übergehenden Antheile wieder sehr deutliche Reaction auf Ammoniak. Wurde dasselbe Brunnenwasser endlich mit übermangansaurem Kali und Natron (auf 15 Pfund Wasser 5 Grm. Permanganat) destillirt, so ergab das Destillat einen weit grösseren Ammoniakgehalt und auch in dem zuletzt übergegangenen Wasser liess es sich deutlich nachweisen, und so oft ich auch diesen Versuch wiederholte, das Resultat war stets dasselbe.

Um ein ammoniakfreies destillirtes Wasser zu erhalten, empfiehlt sich daher Destillation mit einer kleinen Menge zweifach schwefelsaurem Kali, und Beseitigung der zuerst übergehenden Antheile.

Ich prüfte nun die *nämlichen* destillirten Wässer, von welchen ich oben den Gehalt an organischen Stoffen angegeben, auf Ammoniak und zwar quantitativ auf die unten beschriebene Weise und bemerke nur, das sämmtliche Bestimmungen in wenig mehr als einer halben Stunde vollendet waren.

Destillirte Wässer aus den Apotheken und Mineralwasser-Anstalten am 6. August 1868 :

- 1) Im Liter: Ammoniak (NH_3) . . . = 0,04 Mgrm.
- 2) " " " = 0,40 "
- 3) No. 2 durch Kohlenfilter filtrirt *frei* von Ammoniak.
- 4) Im Liter: Ammoniak . . . = 0,04 Mgrm.
- 5) " " " = 0,05 "
- 6) " " " = 0,15 "
- 7) " " " = 0,02 "
- 8) " " " = 0,05 "
- 9) Frei von Ammoniak.

Ich fällte nun aus einem klaren, farblosen, ammoniakfreien Brunnenwasser Kalk und Magnesia durch kohlen-saures Natron, filtrirte nach einer halben Stunde und setzte von der Kalium-Quecksilberjodidlösung zu; das Wasser färbte sich sehr bedeutend und zu gleicher Zeit trübte es sich.

Es hatte aus dem Filtrirpapier Ammoniaksalze ausgezo-

gen und das Aetzkali der Probeflüssigkeit hatte noch eine geringe Spur Magnesia ausgefällt.

Die verschiedensten Sorten Filtrirpapier enthielten Ammoniaksalze; nach mehrmaligem Füllen eines Filters mit ammoniakfreiem Wasser läuft das Wasser aber völlig rein ab.

Es blieb nun nichts weiter übrig, als nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron einige Tropfen Aetzkali zuzutropfen; in dem Filtrat brachte Nessler's Reagens keine Veränderung hervor.

Dass bei Ammoniakgehalt die Genauigkeit des Resultats dadurch nicht beeinträchtigt wird, wenn man, wie unten beschrieben werden wird, verfährt, davon überzeuge ich mich durch die Gleichheit der Färbung von Brunnenwasser und destillirtem Wasser, welchen gleiche Mengen Salmiaklösung zugesetzt waren. Ein zu viel an Aetzkali ist zu vermeiden, da in solchem Falle auch eine Trübung entsteht.

Anleitung zur Bestimmung des Ammoniaks.

Bereitung von Nessler's Reagens nach Hadow und Miller.

50 Grm. Jodkalium werden in circa 50 Grm. heissem destillirten Wasser gelöst, und von einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung so lange zugesetzt, bis der gebildete rothe Niederschlag aufhört sich wieder zu lösen (20—25 Grm. Quecksilberchlorid sind erforderlich), man filtrirt sodann, vermischt mit ungefähr 150 Grm. Kali in concentrirter Lösung, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 C.C.) der Quecksilberlösung hinzu, lässt absitzen und decantirt. Die Lösung muss in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; falls sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz gebildet, so hindert das ihre Anwendung nicht. Die zum Versuch nöthige Menge nimmt man mit einer Pipette heraus.

Ammoniaksalzlösung.

3,15 Grm. Chlorammonium fein pulverisirt und bei 100° ausgetrocknet, werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst.

In 1 Liter sind sonach 1 Grm. NH_3 enthalten, oder 1 C.C. entspricht 1 Mgrm. Ammoniak.

Von dieser Lösung werden 10 C.C. mit destillirtem Wasser zu einem Liter verdünnt, jeder C.C. entspricht also 0,01 Mgrm. NH_3 .

Die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

In einem schmalen hohen Cylinder, wie er zur Aufnahme der Flüssigkeit bei araeometrischen Bestimmungen dient, werden 150 C.C. des zu untersuchenden Wassers mit 1 C.C. Soda-lösung und $\frac{1}{2}$ C.C. der Aetznatronlösung *) durch kräftiges Schütteln vermischt, wohl verschlossen zum Absetzen bei Seite gestellt. Der Niederschlag bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden und in den meisten Fällen ist die überstehende Flüssigkeit so vollständig geklärt, dass sie ohne Weiteres benutzt werden kann. Nöthigenfalls wird sie durch Papier filtrirt, aus dem die Ammoniaksalze ausgewaschen sind. 100 C.C. des Filtrats werden in ein grosses Reagensglas gebracht, in welchem sie eine 6—8 Zoll hohe Schicht einnehmen (die Cylinder sind für 100 C.C. mit einer Marke zu versehen). Diese Reagensgläser sind schmalen hohen Cylindern mit dickem Glasfuss vorzuziehen.

Zur Vergleichung ist es unbedingt nöthig, dass immer in je 2 der Gläser 100 C.C. eine genau gleich hohe Schicht bilden. 100 C.C. Wasser werden nun mit 1 C.C. des Reagens gemischt; entsteht hierdurch eine mehr als gelbe Färbung, so ist noch 1 C.C. zuzufügen. In ein zweites Reagensglas giebt man nun z. B. 1 C.C. der verdünnten Salmiaklösung (1 C.C. = 0,01 Mgrm. NH_3), füllt bis zur Marke, setzt ebenso viel Probeflüssigkeit zu, schüttelt um und vergleicht *erst nach* einigen Minuten die Färbung auf folgende Weise: Man legt einen Bogen weisses Papier auf einen Tisch in die Nähe des Fensters und blickt *schräg von oben auf die Oberfläche der Flüssigkeit*. Sind die Färbungen noch nicht gleich, so ist eine neue Probe mit mehr oder weniger Salmiaklösung anzustellen. Die Salmiaklösung *muss* aus einer in $\frac{1}{100}$ C.C. getheilten 1 C.C. Pipette zugelassen werden, damit man jeden ablaufenden Tropfen messen kann.

Zu einem Wasser, welches schon von dem Reagens enthält, dürfen nicht weitere Mengen Salmiaklösung zugefügt werden, weil, wie ich beobachtet, dann eine Trübung entsteht.

*) Diese Mengen sind selbst für sehr harte Wässer hinreichend. — Natronlösung wie oben bei Chamäleon. Soda-lösung: 1 Th. kohlen-saures Natron, 2 Th. destillirtes Wasser.

Oft habe ich diese Trübung dadurch vermieden, dass ich die Pipette mit der Salmiaklösung äusserlich abgetrocknet, in die Flüssigkeit tief eintauchte und während des Ablassens der Tropfen die Pipette immer mehr herauszog. Die beiden Flüssigkeiten müssen endlich *gleiche* Temperatur haben. Da die Flüssigkeit lange Zeit, oft mehrere Tage sich völlig klar hält, so kann man sich mehrere Cylinder mit verschiedenem Ammoniakgehalt herstellen und gelangt man überhaupt nach wenigen Proben dazu, schon beim Eintritt der Färbung ungefähr zu wissen, wie viel C.C. der Salmiaklösung zur Hervorbringung gleicher Färbung erforderlich sein werden und hat man eine, höchstens zwei Proben zu machen.

Bei 3—4 C.C. Salmiaklösung ist das Maximum schon erreicht, darüber hinaus erscheint das Wasser so intensiv orangeroth, dass eine Vergleichung nicht mehr so scharf ausfällt; in solchem Falle hat man statt 100 C.C. des zu prüfenden Wassers nur 50 oder noch weniger zu nehmen und bis 100 mit ammoniakfreiem destillirten Wasser aufzufüllen. Als Beispiele können oben mitgetheilte Resultate der Prüfung der verschiedenen destillirten Wasser dienen.

Zu No. 6 mit einem Gehalt von 0,15 Mgrm. im Liter habe ich demnach 1,5 C.C. der Salmiaklösung (1 C.C. = 0,01 Mgrm.) gebraucht. Zu No. 2 wurden 50 C.C. mit 50 C.C. destillirtem Wasser verdünnt, der andere Cylinder erhielt 2 C.C. Salmiaklösung; 1000 C.C. = 40 C.C. Salmiaklösung = 0,4 Mgrm. Ammoniak.

Da nach Wöhler beim Behandeln von Ammoniak mit übermangansaurem Kali salpetrige Säure gebildet wird, so wird bei Ammoniakgehalt eine Correction bei der Chamäleonbestimmung nöthig erscheinen können; indessen war der Mehrverbrauch von Chamäleon bei Zusatz von 10 C.C. der Salmiaklösung so unbedeutend, 0,2—0,3 C.C. per 100 C.C., dass in den meisten Fällen diese Correction überflüssig erscheint; und würde bei grossem Ammoniakgehalt es am besten sein, das Wasser erst mit dem Aetznatron und dann mit Chamäleon zu kochen *).

*) Aehnlich verfuhr Fuchs bei der Untersuchung der Breslauer Brunnenwässer. S. Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 176.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Nach Schönbein's und Schoyen's Versuchen ist Jodkaliumstärkelösung das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure; zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen konnte es aber bisher deshalb nicht angewendet werden, weil die Jodkaliumlösung für sich oder mit dem Stärkekleister sich nicht lange unzersetzt hält. Zur Bereitung einer durchaus haltbaren Lösung theilte mir Herr Apotheker Dr. Richter in Köln folgende Vorschrift mit:

50 Grm. Stärkemehl,

20 „ Chlorzink,

werden mit circa 100 Grm. destillirtem Wasser, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden oder so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann setzt man

2 Grm. trockenes Jodzink

hinzu, verdünnt bis zum Liter und filtrirt. Die Filtration geht langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, die nach mehreren Monaten wohl einige Flocken absetzt, welche aber in wohlverschlossener Flasche, im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt *).

Setzt man von dieser Lösung zu einem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser, so entsteht bei Gegenwart von salpetriger Säure nach kürzerer oder längerer Zeit eine blaue Färbung; war dagegen das Wasser absolut frei von salpetriger Säure, so tritt auch nach langem Stehen nicht die geringste Färbung ein, wenn die Flüssigkeit im Dunkeln aufbewahrt wird. Ein Brunnenwasser ist jetzt nach acht Monate langem Stehen noch durchaus farblos, obgleich 50 C.C. mit 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 2 C.C. der Jodzinkstärkelösung gemischt wurden; setze ich aber etwas von der Flüssigkeit den directen Sonnenstrahlen aus, so ist nach Verlauf von 10 Minuten schon starke Bläuung eingetreten; im hellen Tageslicht geht die Zersetzung natürlicher Weise viel langsamer vor, so dass erst nach mehrstündigem oder mehrtägigem Stehen Färbung bemerkbar wird.

*) Ich habe jetzt eine acht Monate alte Lösung, die noch unverändert ist.

Alle destillirten Wässer geben eine mehr oder weniger starke Reaction auf salpetrige Säure; das mit Chamäleon wie oben angegeben destillirte, welches bis zuletzt Spuren von Ammoniak enthielt, mehr als das ohne Zusatz in der silbernen Blase destillirte Brunnenwasser, aber doch war das Destillat nicht frei davon, obgleich das Brunnenwasser selbst nicht die geringste Spur von Ammoniak oder salpetriger Säure enthielt; aber in keinem Falle zeigte sich die beginnende Färbung *) eher als nach 20 Minuten, die Menge betrug, wie ich durch Vergleich feststellte, nie mehr als ein Zehnmilliontheil. Noch geringere Mengen braucht man nicht zu bestimmen, erst bei weit grösserem Gehalte ist eine Correction der Chamäleonbestimmung erforderlich. Die Jodzinkstärkelösung erschien also wegen ihrer Unveränderlichkeit brauchbar für Versuche, die salpetrige Säure colorimetrisch zu bestimmen.

Eine Lösung von salpetrigsaurem Salz von bekanntem Gehalt lässt sich leicht herstellen und wenn sie sich verändert hat, eben so rasch wieder auf den ursprünglichen Titer bringen. Nach früheren Angaben sollte die Bestimmung der salpetrigen Säure mit übermangansaurem Kali nicht genaue Resultate geben, neuerdings wurde die Brauchbarkeit der Methode wieder bestätigt. Nach meinen Versuchen ist es unbedingt nothwendig, die Titrirung kalt vorzunehmen, da nur dann übereinstimmende Resultate erhalten werden; es geht ferner die Reduction der Chamäleonlösung nicht so rasch vor sich, dass augenblicklich Entfärbung eintritt und dadurch ist der Endpunkt der Reaction nicht sicher zu beurtheilen.

Aus diesem Grunde ist die Methode nicht anwendbar zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Wässern, da bei dem längeren Stehen auch von den organischen Stoffen mehr oder weniger oxydirt wird. Will man aber ein in einem destillirten Wasser gelöstes salpetrigsaures Salz bestimmen, um eine Normallösung zu erhalten, welche zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen dienen soll, so erhält man genaue Resultate, wenn man auf folgende Weise operirt:

Man löst circa 22 Grm. geschmolzenes salpetrigsaures

*) Von oben durch sechs Zoll hohe Flüssigkeitsschicht gesehen

Kali, wie die chemischen Fabriken es liefern, in destillirtem Wasser zu einem Liter Flüssigkeit.

10 C.C. werden mit destillirtem Wasser zu einem Liter verdünnt; und diese Auflösung mit Chamäleon so titirt, dass im Liter 0,2237 Grm. salpetrigsäures Kali = 0,1 Grm. salpetrige Säure, also in 1 C.C. = 0,1 Mgrm. enthalten ist.

Als Chamäleonlösung dient dieselbe, welche zur Bestimmung der organischen Stoffe gebraucht wird, 10 C.C. derselben enthalten 0,003165 Grm. übermangansaures Kali.

5 At. salpetrigsäures Kali = 425,5, bedürfen zur Oxydation 2 At. übermangansaures Kali = 316,5. Ein Liter soll 0,2237 Grm. salpetrigsäures Kali enthalten, also 19 C.C. = 0,004256 Grm. 10 C.C. Chamäleonlösung, enthaltend 0,003165 Grm. übermangansaures Kali, sind gleich 19 C.C. einer Lösung, welche 0,2237 Grm. salpetrigsäures Kali im Liter enthält.

19 C.C. der Lösung, welche circa 0,22 Grm. käufliches salpetrigsäures Kali im Liter enthält, werden *zugesetzt* zu 10 C.C. der Chamäleonlösung, welche vorher mit 1 C.C. der verdünnten Schwefelsäure versetzt wurde. Da das käufliche Salz meist noch etwas Salpeter enthält, so wird ein kleiner Ueberschuss von Chamäleon vorhanden sein. Man lässt nun 5 *Minuten* kalt stehen, wenn nach Verlauf dieser Zeit die Lösung sich vollständig entfärbt hat, so ist eine neue Probe mit mehr Chamäleon zu machen, bis nach 5 Minuten langem Stehen die Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt erscheint; es ist jetzt das salpetrigsäure Salz vollständig oxydirt, man setzt nun einige C.C. der $\frac{1}{100}$ normal Oxalsäure zu, erwärmt auf 50—60°, fügt, wenn die Flüssigkeit noch nicht entfärbt sein sollte, noch von der Oxalsäurelösung zu, und titirt endlich wieder bis zur beginnenden bleibenden Röthung mit Chamäleon. Von der Summe der verbrauchten C.C. Chamäleonlösung zieht man die verbrauchten C.C. Oxalsäurelösung ab; bleiben genau 10 C.C. Chamäleonlösung übrig, so hatte die Lösung den verlangten Titer, bleiben weniger, so hat man noch eine kleine Menge der concentrirten salpetrigsäuren Kalilösung zu der verdünnten zuzusetzen, bis genau 10 C.C. deren 19 C.C. der Chamäleonlösung zersetzen.

Da die Lösung eines salpetrigsäuren Salzes sich nicht

unverändert hält, der Titer durch Bildung von salpetersaurem Salz schwächer wird, so muss, wenn die Lösung längere Zeit gestanden hat, vor der Anwendung die Lösung geprüft und event. wieder auf den richtigen Gehalt gebracht werden.

Sind beispielsweise 10 C.C. Chamäleon = 23,2 C.C. der salpetrigsauren Kalilösung, so sind im Liter $\frac{0,004256 \times 1000}{23,2}$ = 0,1834 Grm. salpetrigsaures Kali, statt 0,2237, es fehlen also 0,0403 Grm.

Entspricht nun 1 C.C. einer concentrirten Lösung 33,6 C.C. Chamäleon, so enthält dieser eine C.C. $\frac{0,004256 \times 33,6}{10}$ =

0,0143 Grm., also sind die fehlenden 0,0403 Grm. enthalten in $\frac{1 \times 0,0403}{0,0143}$ = 2,82 C.C. 2,82 C.C. der concentrirten Lösung

müssen also zu einem Liter der verdünnten gesetzt werden, um den ursprünglichen Titer wieder herzustellen. Um aus der concentrirten Lösung durch Verdünnen mit Wasser die verdünnte Lösung zu erhalten, hat man demnach $\frac{1 \times 0,2237}{0,0143}$ = 15,6 C.C. mit destillirtem Wasser zu einem

Liter zu verdünnen, um eine Lösung zu erhalten, welche 0,2237 Grm. salpetrigsaures Kali im Liter enthält. Natürlicherweise muss durch den Versuch festgestellt werden, dass die Lösung wirklich den gewünschten Titer hat, event. hat man noch einige Tropfen der concentrirten Lösung oder etwas Wasser zuzufügen, bis genau 19 C.C. zur Oxydation 10 C.C. Chamäleon gebrauchen.

Wird 1 C.C. dieser Lösung mit 49 C.C. Wasser und 1 C.C. verdünnter Schwefelsäure vermischt, so ist die nach Zusatz von 2 C.C. Jodzinkstärkelösung entstehende blaue Färbung schon nach einer Minute so intensiv, dass ein Vergleich nicht mehr möglich ist. Die Lösung muss noch um das zehnfache verdünnt, also 100 C.C. mit 900 C.C. destillirtem Wasser vermischt werden.

1 C.C. dieser Lösung enthält dann 0,01 Mgrm. salpetrige Säure.

Die Färbung beobachte ich in Reagircylindern, in denen

50 C.C. Wasser eine circa 6 Zoll hohe Schicht einnehmen, indem ich von oben durch die Flüssigkeitssäule auf untergelegtes weisses Papier sehe, oder, wenn die Färbung nach und nach zu intensiv geworden, indem ich die beiden Cylinder neben einander halte und quer durch die Schicht sehe; ich halte hierbei die Gläser so weit geneigt, dass auch quer durch den oberen Theil der Flüssigkeit ich noch auf das untergelegte weisse Papier blicke. Von dem zu prüfenden Wasser werden zu einer Vorprobe 50 C.C. mit 1 C.C. verdünnter Schwefelsäure und 1 C.C. der Jodzinkstärkelösung gesetzt; entsteht gleich oder in der ersten Minute eine Färbung, so wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten so intensiv gefärbt erscheinen, dass man nicht mehr beobachten kann, ob die Zunahme der Färbung einer daneben gehaltenen salpetrigsauren Kalilösung gleichen Schritt damit hält.

In diesem Falle nimmt man 25, 10 oder 5 C.C. oder so viel nöthig, dass nach dem Zusatz von salpetersäurefreiem Brunnen- oder destillirtem Wasser bis zur Marke für 50 C.C., erst frühestens nach 2 Minuten eine Färbung bemerkbar wird, wenn man auf die *Oberfläche* der Flüssigkeit also durch die ganze Höhe der Säule blickt. Erscheinen nach 10 bis 15 Minuten beide Flüssigkeiten gleich stark gefärbt, so ist der Versuch als beendet anzusehen.

Ist so wenig salpetrige Säure vorhanden, dass erst nach 10, 15 oder 20 Minuten Färbung einzutreten beginnt, so hat man nicht nöthig, ein gleichmässiges Zunehmen der Bläuung durch noch längeres Warten zu constatiren, es genügt, wenn ein gleichzeitiger Beginn der Färbung in beiden Cylindern erreicht ist; enthält ein Wasser nur $\frac{1}{6}$ Milliontel salpetriger Säure, so zeigt sich bereits nach 5 Minuten ein bläulicher Schein, wenn man von oben durch eine 6 Zoll-hohe Schicht sieht. Die Bestimmung der salpetrigen Säure ist hauptsächlich auszuführen, um bei der Bestimmung der organischen Stoffe eine Correction anbringen zu können. Die salpetrige Säure wird so rasch zu Salpetersäure oxydirt, dass die Bestimmung der letzteren erst den richtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vorhergegangenen Verunreinigung eines Wassers bietet, und die Menge der Salpetersäure in Brunnen-

wässern lässt sich fast ausnahmslos nach Zehntausendtheilen berechnen, so dass die Bestimmung von Millionentel salpetriger Säure werthlos ist.

Man gelangt bald dahin, an der Zeit des Eintritts und der Stärke der Bläuung schon zu erkennen, wie viel C.C. der salpetrigen sauren Kalilösung ungefähr erforderlich sein werden; mit ein Paar Versuchen wird dann die genaue Bestimmung ausgeführt sein.

Beispiele :

1) Brunnen Pergamentergassenecke.

50 C.C. Wasser zeigten gleiche Färbung mit 50 C.C. destillirtem Wasser, dem 0,3 C.C. der Lösung von salpetrigen saurem Kali (1 C.C. Lösung = 0,01 Mgrm. salpetrige Säure) zugefügt waren, beide erhielten je 1 C.C. verdünnte Schwefelsäure und *dann* rasch nach einander je 1 C.C. der Jodzinkstärkelösung, per Liter wurden also 6 C.C. der salpetrigen sauren Kalilösung gebraucht, also waren im Liter 0,06 Mgrm. salpetriger Säure.

2) Brunnen am Anger.

50 C.C. Wasser mit 3 C.C. destillirtem Wasser zeigten gleiche Färbung mit 50 C.C. destillirtem Wasser, dem 3 C.C. der Lösung von salpetrigen saurem Kali zugesetzt waren, also per Liter Wasser 60 C.C. = 0,6 Mgrm. salpetriger Säure.

3) Brunnen der Gärtnerei von Halt.

Bei der Vorprobe erschien das Wasser nach dem Zusatz der Jodzinkstärkelösung sofort nach dem Umschütteln, von oben gesehen, undurchsichtig blau, quer durch die Cylinder gesehen, hellblau. Die Vergleichung war möglich, als 10 C.C. des Brunnenwassers mit 20 C.C. destillirten Wassers vermischt waren. Diese Mischung zeigte gleiche Färbung mit 30 C.C. destillirten Wassers, dem 0,2 C.C. *derjenigen* Lösung zugesetzt waren, welche in 1 C.C. 0,1 Mgrm. salpetriger Säure enthält; per Liter würden also 20 C.C. gebraucht werden, es sind demnach 2 Mgrm. salpetriger Säure in einem Liter Wasser enthalten.

4) Brunnen bei Ilversgehofen.

- 5 C.C. des Wassers mit 48 C.C. destillirtem Wasser gemischt zeigten gleiche Färbung mit 50 C.C. destillirtem Wasser, dem 3 C.C. Probelösung (1 C.C. = 0,01 Mgrm.) zugesetzt waren; per Liter also 600 C.C. enthaltend 6 Mgrm. salpetriger Säure.

Bei Bestimmung der organischen Substanzen anzubringende Correctur.

Wenn 50 C.C. des Brunnenwassers gleiche Färbung zeigen mit 50 C.C. destillirten Wassers, dem 1 C.C. der Lösung zugesetzt worden, von welcher 1 C.C. = 0,01 Mgrm. salpetriger Säure, wenn also das Wasser im Liter 0,2 Mgrm. salpetriger Säure enthält, dann sind von der Anzahl C.C. übermangansaurer Kalilösung, welche durch 100 C.C. Wasser reducirt wurden, 0,10426 C.C. in Abzug zu bringen, vorausgesetzt, dass gleiche Volumen Chamäleonlösung und $\frac{1}{100}$ normal Oxalsäure sich zersetzen. Von Brunnen No. 2 brauchten 100 C.C. 4,5 C.C. Chamäleonlösung, hiervon sind also 0,3 C.C. in Abzug zu bringen.

Bei No. 1 ist der Gehalt an salpetriger Säure so gering, dass eine Correction überflüssig erscheint.

Bestimmung der Salpetersäure.

Aus der grossen Reihe von Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure hat Frankland verschiedene auf ihre Brauchbarkeit zur Ermittlung des Gehalts natürlicher Wässer an Nitraten geprüft und gefunden, dass bei Anwesenheit organischer Stoffe ungenaue Resultate erhalten werden; nur eine, die von ihm etwas modificirte von Walter Crum, ist seiner Ansicht nach frei von diesem Fehler. Der Abdampfrückstand von 500 C.C. Wasser wird mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber geschüttelt, wodurch der Stickstoff der salpetrigen und Salpetersäure als Stickoxydgas frei wird, dessen Volum in geeigneter Weise gemessen wird. In Deutschland sind mehrfach die auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak beruhenden Methoden, welche zuerst von Fr. Schulze eingeführt, später von Wolf, Siewert, Harcourt abgeändert wurden, zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern in Anwendung ge-

kommen. Anderen erhoben sich begründete Bedenken gegen die Anwendbarkeit dieser letzteren Methoden; so sagt Fuchs*), dem die Untersuchung der Breslauer Brunnenwasser übertragen war, „es ergaben sowohl die nach Harcourt's wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Bestimmung durch Reduction mittelst Eisenchlortürs**) bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien.“

Alle diese Methoden erfordern das Eindampfen von $\frac{1}{2}$, bis 1 Liter Wasser, alle sind zeitraubend, wenn es sich darum handelt, viele Hunderte von Brunnenwassern in kurzer Zeit und *wiederholentlich* zu untersuchen, wenn, mit einem Worte, man eine Statistik des Salpetersäuregehalts der Brunnenwasser schaffen will, was das einzige Mittel ist, die sich daran knüpfenden hygienischen Fragen einer Erledigung entgegen zu führen.

Aus dem Grade der Bläuung, welche eintritt, wenn in das angesäuerte und mit Jodzinkstärkelösung versetzte Wasser ein Zinkstäbchen gestellt wird, auf den Gehalt von Salpetersäure schliessen zu wollen, ist ganz unstatthaft, da die Reduction zu Ammoniak schon beginnt, ehe die Bildung der salpetrigen Säure vollendet ist.

Mehrfach sind Methoden zur Nachweisung der Salpetersäure in natürlichen Wässern empfohlen worden, die sich aber nicht zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen eignen; sie sind alle von ganz überflüssiger Empfindlichkeit, da die Menge der in *Brunnenwässern* enthaltenen Salpetersäure, wenn auch ausserordentlich schwankend, doch stets so gross ist, dass sie mit dem ältesten und wenigst empfindlichsten Reagens der Indigolösung nachgewiesen werden kann. Dem Hrn. Prof. Marx in Stuttgart erwiesen sich bei einer umfassenden Untersuchung der dortigen Brunnenwasser***) gleichfalls sämtliche Methoden zu zeitraubend, oder sie gaben wenig

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867, p. 175.

**) Fresenius, Anl. z. quantit. Analyse. 5. Aufl., p. 429.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868, 4. Heft, p. 413.

befriedigende Resultate, er stellte deshalb Versuche an, um eine rasch auszuführende, für den vorliegenden Zweck hinlänglich genaue Resultate gebende Bestimmungsmethode für Salpetersäure aufzufinden. Eine auf der Entfärbung der Indigolösung beruhende empirische Titirmethode hat sich ihm als recht wohl brauchbar erwiesen; seine Versuche ergaben, dass $\frac{1}{2}$ Mgrm. Salpetersäure in 50 C.C. Wasser mit Sicherheit durch dieselbe bestimmt werden kann.

Nach Marx verfährt man auf folgende Weise: „Man versetzt in einem ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Kochkolben 50 C.C. des zu untersuchenden Wassers, das übrigens nicht mehr als 5—6 Mgrm. Salpetersäure enthalten darf, mit 100 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure, die etwas langsam unter Bewegen des Kochkolbens zugesetzt wird. Es erhitzt sich der Inhalt desselben auf ungefähr 120° C. Giebt man zu dieser heissen Flüssigkeit unter Bewegen des Kolbens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte gewöhnliche Lösung von Indigo in Schwefelsäure, so wird, wenn Salpetersäure zugegen, die Indigolösung augenblicklich zersetzt, die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Färbung an, bis endlich bei genügendem Zusatz von blauer Lösung die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt. Bei einiger Uebung lässt sich dieses Ende der Reaction genau feststellen, und es kann jetzt aus der Menge der verbrauchten Indigolösung, wenn diese empirisch titirt ist, auf die Quantität Salpetersäure im angewandten Wasser geschlossen werden. Wesentlich aber ist, dass der Versuch nicht allzu langsam vorgenommen wird, jedenfalls darf die Temperatur der Flüssigkeit während desselben nicht viel unter 100° C. sinken, was sich aber auch leicht, wenn je zu fürchten, durch Anwendung eines Wasserbades vermeiden lässt. Die Verdünnung der Indigolösung wählte ich so, dass ungefähr 4 C.C. Indigolösung 1 Mgrm. Salpetersäure entsprechen. Mehr als 5—6 Mgrm. Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigos zu stark gefärbt wird, so dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.“ — „Eine Lösung von Salpeter wurde dargestellt, welche im Liter 1,872 Grm. getrockneten, reinen Kalisalpeter enthielt. 1 C.C. dieser Lö-

sung entsprach somit 1 Mgrm. wasserfrei gedachter Salpetersäure (NO_5). 1 C.C. der Salpeterlösung, mit ungefähr 49 C.C. destillirtem Wasser verdünnt und mit 100 C.C. Schwefelsäure versetzt, brauchte 4,2 C.C. der verdünnten Indigolösung, um eine blaugrüne Flüssigkeit zu geben, 3 C.C. brauchten 12,5 C.C., 5 C.C. Salpeterlösung 20,8 C.C. Indigolösung. Zahlen, die höchstens um 0,1 C.C. von den angeführten abwichen, wurden bei Wiederholung der Versuche erhalten, bei welchen ein Zusatz von Chloriden sich ohne Einfluss auf das Resultat erwies. 1 C.C. dieser Indigolösung entsprach somit 0,240 Mgrm. wasserfreier Salpetersäure.“

Bei der Prüfung der Methode erkannte ich zunächst, dass es allerdings einiger Uebung bedarf, um über den Endpunkt der Reaction nicht im Unklaren zu sein, denn der diesen Punkt bezeichnende Farbenton ist ein ganz anderer, wenn die 51 C.C. Wasser 1, 2, 3, 4 oder 5 Mgrm. Salpetersäure enthalten; bei geringem Gehalt ist er allerdings blaugrün, bei Anwesenheit grösserer Mengen aber graugrün, olivengrün, bräunlichgrün; es ist deshalb unbedingt nöthig, zur Feststellung des Titors der Indigolösung Proben mit Wasser zu machen, welches 1, 2, 3, 4 bis 5 C.C. der Salpeterlösung enthält, und nicht eher damit aufzuhören, bis bei den wiederholten Proben die Anzahl der verbrauchten C.C. eine gleiche oder entsprechend vielfache ist.

Damit die Temperatur während des Versuches stets über 100° sich erhalte, was wesentliches Erforderniss, ist es gut, das Kochfläschchen, in welchem zweckmässig der Versuch vorgenommen wird, auf ein Drahtnetz über eine kleine Gas- oder Weingeistflamme zu setzen, denn gegen Ende des Versuches muss man oft einige Minuten warten, ehe die Färbung constant bleibt.

Um die Genauigkeit der Resultate der Titerstellung noch zu erhöhen, habe ich die Salpeterlösung so weit verdünnt, dass 10 C.C. derselben 1 Mgrm. Salpetersäure enthalten. Hat man Brunnenwässer, welche mehr als 5 Mgrm. Salpetersäure in 50 CC. enthalten, so wird beim ersten Versuch nur näherungsweise titrirt, um nach diesem Ergebniss nur 20 oder 10 C.C. solchen Wassers, mit destillirtem Wasser der Gleich-

förmigkeit der Proben halber auf 50 C.C. verdünnt, zum eigentlichen Titrirversuch zu verwenden. Als ich mich einmal bei der Titerstellung zur Verdünnung der Salpeterlösung des viele organische Stoffe enthaltenden Condensationswassers unseres Dampfkessels bedient hatte, wurde dreimal nach einander gar nichts von der Indigolösung entfärbt, die 50 C.C. Wasser enthielten 1 Mgrm. Salpetersäure, und hatte vorher 50 C.C. eines reinen destillirten Wassers, welche gleichfalls 1 Mgrm. Salpetersäure enthielten, 5 C.C. der Indigolösung entfärbt; auch bei höherem Gehalt waren die Resultate durchaus nicht unter einander übereinstimmend, das eine Mal wurde mehr, das andere Mal weniger bei gleichem Salpetergehalt gebraucht. Die Schwefelsäure hatte ich bisher in langsamem Strahle zugesetzt, ohne genau die Zeit bestimmt zu haben, welche ich zum Mischen gebraucht hatte; ich vollendete nun die Mischung in $\frac{1}{2}$, 1, dann 2 Minuten, ohne bessere Resultate zu erhalten; dass der Verbrauch von Indigolösung ein gleicher war, wenn ich unmittelbar nach vollendeter Mischung oder erst einige Minuten später von derselben zufließen liess, davon hatte ich mich schon bei den Proben mit reinem destillirten Wasser überzeugt. Ich kochte nun das unreine destillirte Wasser wie oben bei der Bestimmung der organischen Stoffe mit Natron und Chamäleonlösung, reducirte den Ueberschuss des Permanganats genau mit Oxalsäure und benutzte diese Flüssigkeit zum Verdünnen der Salpeterlösung; es wurden jetzt durchaus constante und übereinstimmende Resultate erhalten.

In allen Brunnenwässern, welche ich untersucht, liess sich die Salpetersäure durch die Indigolösung nachweisen und bestimmen, und es wurde, mochte das Wasser nun mehr oder weniger organische Stoffe enthalten, stets bei wiederholten Versuchen von ein und demselben Wasser die gleiche Menge Indigolösung entfärbt. Wohl aber habe ich Schwankungen im Salpetersäuregehalt gefunden, wenn das Wasser zu verschiedenen Zeiten — nach Wochen oder selbst Tagen — geschöpft war. Gerflusswasser entfärbte nichts von der Indigolösung, auch nicht nach der Oxydation der organischen Stoffe durch Chamäleon, wovon per Liter 20 bis 35 Mgrm.

gebraucht wurden. Dieses so unreine Wasser benutzte ich nun bei der Titerstellung zum Verdünnen der Salpeterlösung, es wurden, so oft ich auch innerhalb der letzten Monate Versuche anstellte, stets übereinstimmende Resultate erhalten; die organischen Stoffe hatten keinen Einfluss ausgeübt, wie in dem einen Fall bei Anwendung des unreinen destillirten Wassers. Ich wollte nun feststellen, ob sich die Salpetersäure noch vollständig in dem Wasser vorfindet, welches zur Bestimmung der organischen Stoffe gedient hat. In 100 C.C. Wasser wurden also, wie oben angegeben, die organischen Stoffe bestimmt, nach dem Kochen aber die Flüssigkeit vor dem Ansäuern mit Schwefelsäure nur bis auf 70—80° erkalteten gelassen; ist sie nämlich weniger heiss, so verschwindet, wenn mehr organische Stoffe vorhanden waren, die gelbe Färbung, welche anfangs nach Zusatz eines Ueberschusses von Oxalsäure entsteht, sehr langsam und doch ist es unumgänglich nöthig, dass die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ehe mit dem Zusatz von Chamäleonlösung zum Zwecke der Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure begonnen wird. Die bleibende röthliche Färbung nach beendigtem Rücktitriren nahm ich nun mit einem oder zwei Tropfen Oxalsäurelösung weg, setzte das Kochfläschchen in kaltes Wasser, und goss die erkaltete Flüssigkeit in den schmalen Cylinder, in dem ich bei der Ammoniakbestimmung die Erden ausfalle; derselbe ist für 100 und 150 C.C. mit einer Marke versehen. Ich füllte mit destillirtem Wasser bis zur Marke 150 C.C. auf, nahm mit der Pipette 50 C.C. heraus und bestimmte darin den Salpetersäuregehalt. Die Anzahl der verbrauchten C.C. Indigolösung betrug $\frac{2}{3}$ von der, welche bei Anwendung von 50 C.C. des Wassers im natürlichen Zustand entfärbt worden waren. Der Gehalt an Salpetersäure war also der nämliche; auch bei wiederholten Versuchen mit anderen Brunnenwässern wurde in dem mit Chamäleon gekochten Wasser nur in wenigen Fällen ein geringes weniger gefunden, allermeist gleich viel, nie mehr. Von der Salpetersäure war also bei dem Mischen des natürlichen unveränderten Wassers mit der Schwefelsäure nichts zur Oxydation organischer Stoffe zersetzt worden.

Immerhin wird es gut sein, beide Titrirungen zu machen, da beide in wenigen Minuten ausgeführt sind; wurde bei dem zweiten Versuche mit dem gekochten Wasser ein geringes weniger als $\frac{2}{3}$ gebraucht, so nimmt man das bei dem ersten Versuch — angestellt mit dem Wasser im natürlichen Zustand — erhaltene Resultat als das richtige an. Salpetrige Säure entfärbt Indigolösung nicht.

Die Titrirungen sind endlich mit derselben Genauigkeit auszuführen, wenn man statt 50 C.C. Wasser nur 25 C.C. mit 50 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure mischt; hierauf besonders aufmerksam zu machen, erschien mir nicht unwichtig bei dem erheblichen Verbrauch von reiner Säure.

Bei der Berechnung erscheint es am besten, für jedes untersuchte Wasser seinen Gehalt an wasserfrei gedachter Salpetersäure anzugeben. Die Rechnung ist $x = \frac{a \cdot b}{c}$, wenn x angiebt, wie viel Gramm Salpetersäure in einem Liter des untersuchten Wassers, a die Zahl der verbrauchten C.C. Indigolösung, b die Menge Salpetersäure in Milligrammen ausgedrückt, welcher 1 C.C. Indigolösung entspricht, c die Anzahl C.C., welche vom zu untersuchenden Wasser angewendet wurde (in den folgenden Beispielen ist $c = 50, 25, 20$ oder 10). Mit einer Indigolösung, von welcher 5,1 C.C. entfärbt wurden, durch 1 Mgrm. Salpetersäure (b also 0,196 Mgrm.) wurden bei hiesigen Wässern folgende Salpetersäuregehalte gefunden:

	Angewandte Wassermenge in C.C. = c	Verbrauchte Anzahl C.C. der Indigolösung = a	In Liter sind Grm. Salpetersäure = x.
a) <i>Gerafluswasser</i>	50	0,2	0,000
b) <i>Gegrabene Brunnen.</i>			
Römer-Apotheke	50	3,4	0,013
Fischmarkt	50	4,0	0,015
Brühlervorstadt No. 2120 .	50	2,8	0,011
Marktstrasse No. 2546 . . .	25	4,3	0,033
Schwan-Apotheke	50	10,5	0,041
Johannisstrasse	50	16,0	0,062
Weissfrangasse No. 1444	50	15,0	0,059
Webergasse	20	13,0	0,127
Pergamentergasse	20	14,0	0,137
Gärtnerei von Halt	10	8,5	0,157

XXXIX.

Ueber Ratanhin und seine Verbindungen.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

Docenten für Chemie an der Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 60. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.
zu Wien. October 1869.)

In einer (in dies. Journ. 106, 116 enthaltenen) Abhandlung: „Ueber einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis* (Fr. Allem)“, habe ich nachgewiesen, dass das aus dem Harze dieser Pflanze von Peckolt erhaltene „Angelin“ mit dem von Ruge*) im käuflichen amerikanischen Ratanhiaextracte aufgefundene Ratanhin identisch sei. Obwohl die damals beigebrachten Belege mehr als hinreichend für die Sicherstellung der Identität beider Körper gewesen sein dürften, unternahm ich es dennoch, mit dem mir noch zu Gebote stehenden Materiale weitere Versuche anzustellen, bei denen ich zunächst eine genauere Untersuchung der wichtigeren Verbindungen des Ratanhins im Auge hatte. Da die Resultate dieser meiner Arbeiten nicht nur eine Reihe weiterer Bestätigungen für die Identität des Angelins mit dem Ratanhin, soweit dieses von Ruge untersucht wurde, enthalten, sondern auch zur Kenntniss neuer Verbindungen dieses interessanten Körpers geführt haben, so glaube ich durch die Mittheilung derselben keinen unwillkommenen Beitrag zur Naturgeschichte des Ratanhins zu liefern.

Verhalten des Ratanhins gegen Basen.

Wie bereits durch die Untersuchungen Ruge's bekannt geworden, und auch schon in meiner oben citirten Abhandlung besprochen, vermag sich das Ratanhin mit Leichtigkeit mit stärkeren Basen zu vereinigen. Ich habe nun das aus dem Peckolt'schen Angelin gewonnene Ratanhin dazu benutzt, mehrere Verbindungen desselben mit den Basen darzustellen und dieselben zu untersuchen.

*) Dies. Journ. 96, 106.

Ratanhin-Ammoniak. Ratanhin löst sich mit Leichtigkeit in Aetzammoniak zu einer farblosen stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Aus der heiss bereiteten Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammon verwendet wurde, beim Erkalten ein grosser Theil des Ratanhins in kleinen büschelförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Die rückständige Flüssigkeit enthält Ratanhin und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen, deren Grösse von dem Grade der Abkühlung abhängt, welche die Lösung erfahren hat. Ich fand in keinem Falle ein Verhältniss, welches dem der Formeln, $C_{10}H_{13}NO_3, NH_3$ oder $C_{10}H_{13}NO_3, 2NH_3$, nahe gekommen wäre, stets war die Menge des in der Lösung enthaltenen Ammons grösser als es eine dieser Formeln verlangt hätte. So fand ich in einer auf $+ 18^\circ C.$ abgekühlten Flüssigkeit das Verhältniss von Ratanhin zum Ammoniak nahezu der Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 14NH_3$, entsprechend, in einer auf $10^\circ C.$ abgekühlten ein einer Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 16NH_3$, in einer auf $0^\circ C.$ abgekühlten ein einer Formel, $C_{10}H_{13}NO_3 + 19NH_3$, nahezu entsprechendes Verhältniss. Beim Abdampfen, sei es bei höherer Temperatur, sei es ohne Temperaturerhöhung im Vacuum, hinterlässt diese Lösung stets reines, völlig ammonfreies Ratanhin. Trockenes Ratanhin nimmt in einer Atmosphäre trockenen Ammoniakgases nicht an Gewicht zu, ebensowenig erleidet es unter Einwirkung feuchten Ammoniakgases eine wesentliche Gewichtsvermehrung. Eine Ratanhin-Ammoniak-Verbindung von fester Form existirt sonach nicht, aber es ist gleich unwahrscheinlich, dass eine solche etwa blos in Lösungen bestehende Verbindung existire, und es dürfte demnach ausser allen Zweifel gestellt sein, dass sich Ammoniak überhaupt nicht in festen Verhältnissen mit Ratanhin zu verbinden vermag.

Ratanhin-Kalium, Ratanhin-Natrium. Beim Behandeln von Ratanhin mit Kali- oder Natronlauge löst sich dasselbe schon in der Kälte leicht zu einer farblosen völlig klaren Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten im Vacuum amorphe leicht feucht werdende Massen von Ratanhin-Kalium oder Ratanhin-Natrium. Dieselben sind an der Luft zerfliesslich, in Alkohol

zum Theil löslich, durch Aetheralkohol schwer zersetzbar; Kohlensäure, in die Auflösung der Salze eingeleitet, scheidet daraus unter Bildung von doppeltkohlensauren Salzen Ratanhin ab. Die völlige Ausscheidung des Ratanhins erfolgt erst, nachdem der gesammte Kali- oder Natrongehalt der Flüssigkeit gänzlich in doppeltkohlensaures Salz verwandelt ist. Wird die erhaltene Lösung des doppelkohlensauren Alkalis mit dem ausgeschiedenen Ratanhin nun wieder zum Sieden erhitzt, so löst sich dieses unter Kohlensäure-Entwicklung wieder völlig auf. Neutrale kohlensaure Alkalien vermögen das Ratanhin ebenfalls mit Leichtigkeit aufzulösen, ohne hierbei Kohlensäure abzugeben. Es wurde sowohl die Kalium- als auch die Natriumverbindung analysirt. Die zu analysirenden Verbindungen wurden durch Erwärmen von Ratanhin mit einer zur Lösung voraussichtlich nicht zureichenden Menge der Alkalilauge, Erkalten lassen der erhaltenen Lösung und möglichst rasches Verdampfen, der von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin getrennten Flüssigkeit, im Vacuum, dargestellt. Die Analyse beider Verbindungen wurde, da die grosse Neigung derselben Feuchtigkeit anzuziehen eine Wägung illusorisch machte, in indirecter Weise ausgeführt. Es wurde zu diesem Ende ein Theil der im Vacuum getrockneten Substanz in Wasser gelöst und die klare Lösung in zwei genau gleiche Theile getheilt. In der einen Hälfte der Lösung wurde durch Versetzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes (unter endlichem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniumoxyd), der gesammte Kali- beziehungsweise Natrongehalt in schwefelsaures Salz verwandelt, welches gewogen und aus der gefundenen Menge desselben der Kali- oder Natrongehalt berechnet wurde. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse versetzt, im Wasserbade verdampft und der Abdampfrückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen. Um eine Controle zu ermöglichen, wurde zum Ueberflusse in dem getrockneten Gemenge des Chlormetalls mit dem chlorwasserstoffsäuren Ratanhin der Chlorgehalt bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen liess sich mit ziemlicher

Sicherheit das Mengenverhältniss des Ratanhins zum Alkali-
metall berechnen. Ich erhielt folgende Zahlen:

Hälfte a) der Lösung des Ratanhin-Kaliums lieferte 0,245
Grm., schwefelsaures Kali = 0,109 Grm. Kalium.

Hälfte b) derselben Lösung mit Chlorwasserstoffsäure
neutralisirt lieferte 0,5314 Grm. des bei 110° C. getrockneten
Gemenges von Chlorkalium und chlorwasserstoffsauerm Ra-
tanhin. Dieses lieferte bei der Chlorbestimmung 0,6 Grm.
Chlorsilber, was einem Chlorgehalte von 0,148344 Grm. ent-
spricht. Zieht man von diesem Gesammtchlorgehalte die
0,0988 Grm. betragende, dem aus der Menge des erhaltenen
schwefelsauren Salzes berechneten Kaliumgehalte entspre-
chende Chlormenge ab, so erübrigen 0,049544 Grm. Chlor
gleich 0,051 Grm. Chlorwasserstoffsäure, welche dem vorhan-
denen chlorwasserstoffsaueren Ratanhin angehören. Die Menge
des in dem Salzgemenge enthaltenen Ratanhins berechnet
sich sonach zu 0,2727 Grm. und das Verhältniss dieses zum
Kalium ist also = 0,2727 : 0,109, d. i. = 100 : 39,97. Diese
Zahlen führen zu der Formel, $C_{10}H_{11}Ka_2NO_3$, welche ein Ver-
hältniss = 100 : 40,11 verlangt. In derselben Weise wurde
in einer anderen Partie der Kaliumverbindung ein Verhält-
niss von 100 Ratanhin zu 38,79 Kalium gefunden.

Als ich in ganz ähnlicher Weise bei der Analyse der,
der Kaliumverbindung analog dargestellten Natriumverbin-
dung verfuhr, erhielt ich Zahlen, die gleichfalls ziemlich gut
mit der Formel, $C_{10}H_{11}Na_2NO_3$, übereinstimmten. So fand
ich in einer Partie der Verbindung das Verhältniss von Ra-
tanhin zu Natrium = 100 : 23,02, in einer zweiten Partie =
100 : 22,74, während die Formel ein Verhältniss = 100 : 23,58
erfordert. Da der, so etwas zu hoch gefundene Ratanhinge-
halt sich leicht daraus erklärt, dass bei der Darstellung der
Verbindungen unter Anwendung eines Ueberschusses von Ra-
tanhin höchst wahrscheinlich ein Antheil dieses, im freien
Zustande gelöst, in der Flüssigkeit enthalten gewesen sein
dürfte, so möchte wohl kaum an der Existenz von Verbindun-
gen, denen obige Formeln zukommen, zu zweifeln sein. An-
dere Verbindungen des Ratanhins mit geringerem Metallge-

halt, etwa den Formeln, $C_{10}H_{12}KaNO_3$ und $C_{10}H_{12}NaNO_3$, entsprechend zusammengesetzt, darzustellen, gelang mir nicht, und als ich eine Lösung von Kalihydrat mässig verdünnt mit einem bedeutenden Ueberschusse von Ratanhin längere Zeit auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhielt, resultirte eine Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen in der Kälte einen grossen Theil Ratanhin ausschied, während sich in der nunmehr abfiltrirten Lösung ein Salz nachweisen liess, das einen wenig höheren Ratanhingehalt zeigte, als ihn die Formel, $C_{10}H_{11}Ka_2NO_3$, fordert. Ebenso wenig gelang es mir auf demselben Wege eine metallärmere Natriumverbindung des Ratanhins zu erhalten, und ich bin sonach geneigt anzunehmen, dass Verbindungen des Ratanhins mit weniger als zwei Atomen Alkalimetall, wenn sie existiren, vielleicht nur in der Siedhitze bestehen und beim Erkalten ihrer Lösungen unter Abscheidung von Ratanhin in die Verbindungen mit zwei Atomen Metall übergehen.

Ratanhin-Baryum, Ratanhin-Strontium, Ratanhin-Calcium, Ratanhin-Magnesium. Gleich den Metallen der Alkalien vermögen auch die Metalle der alkalischen Erden sich mit Ratanhin zu verbinden. Eine selbst verdünnte Barythydratlösung nimmt schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin auf. Die erhaltene Lösung ist farblos und reagirt stark alkalisch. Aus einer warm bereiteten Lösung von Ratanhin in Barytwasser scheidet sich beim Erkalten ebenfalls ein Theil des Ratanhins wieder aus, dasselbe hält jedoch hartnäckig eine geringe Menge (nicht über 3—5 p.C.) Baryt zurück, die sich ihm nur durch längeres Waschen entziehen lässt. In der erkalteten Lösung findet sich nunmehr eine Baryumverbindung des Ratanhins, die sich selbst bei noch so starker Concentration der Lösung nicht ausscheidet. Beim vollkommenen Verdampfen der Flüssigkeit, das am besten im Vacuum über Schwefelsäure geschieht, hinterbleibt sie endlich als eine gummiähnliche, schwach gelb gefärbte Masse ohne Spur von Krystallisation. Sie ist leicht zu einem weissen wenig hygroskopischen Pulver zerreiblich. Im Wasser ist dieselbe äusserst

leicht zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, die rasch Ratanhin abzuschneiden beginnt. Alkohol vermag dagegen kaum eine Lösung zu bewerkstelligen, wohl aber führt er bald eine Zersetzung herbei. An der Luft nimmt die Verbindung leicht Kohlensäure auf und geht endlich in ein Gemenge von kohlenurem Baryt und Ratanhin über. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft eine solche Zersetzung herbeigeführt werden kann, muss man beim Abdampfen von Lösungen dieser Verbindung, für einen möglichst vollkommenen Ausschluss der Luft Sorge tragen. Behufs der Verwendung zur Analyse wurde die Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Eine Partie derselben wurde durch mehrtägige Digestion von Ratanhin mit einer gesättigten Barythydratlösung in der Kälte, Abfiltriren der erhaltenen Lösung und Abdampfen derselben im Vacuum gewonnen. Eine zweite Partie stellte ich durch Kochen von mässig verdünntem Barytwasser mit überschüssigem Ratanhin dar. Die siedend heisse Lösung wurde abfiltrirt und zwei Tage lang in einem wohl verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Das während dieser Zeit abgeschiedene Ratanhin wurde durch neuerliche Filtration entfernt, und die so erhaltene Lösung gleichfalls im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Keine der beiden Substanzen zeigte unter dem Mikroskope auch nur Spuren von Krystallisation.

Die Analyse ergab Zahlen, welche bezüglich beider, aus verschiedenen Darstellungsweisen herstammender Verbindungen, zu der Formel, $C_{10}H_{11}BaNO_3 + 4aq$, führen. Die bei $100^\circ C$. getrocknete Substanz ist demnach $C_{10}H_{11}BaNO_3$, entspricht also derselben Formel, zu welcher auch Ruge bei seiner Analyse der Lösung des Ratanhins in Barytwasser gelangt ist.

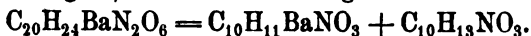
	Ber.		Gef.	
$C_{10}H_{11}BaNO_3$	330	90,20	—	—
4aq	36	9,80	9,65	9,45
	366	100,00		

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C ₁₀	120	36,36	36,40	37,40
H ₁₁	11	3,33	3,37	3,59
N	14	4,26	—	—
O ₃	48	14,54	—	—
Ba	137	41,51	40,80	39,15
		<u>330</u>	<u>100,00</u>	

Die Abweichungen der gefundenen gegen die theoretischen Werthe finden ihre Erklärung auch hier wieder in dem Umstande, dass eine geringe Quantität des Ratanhins in freiem Zustande in die Lösung übergeht und also das Barytsalz begleitet und verunreinigt.

Die Existenz einer anderen, baryumärmeren Verbindung des Ratanhins, vermochte ich trotz wiederholter in dieser Richtung angestellter Versuche nicht nachzuweisen. Wie bereits aus den Ergebnissen der obigen Analyse hervorgeht, resultirt selbst beim Behandeln eines überschüssigen Ratanhin-Quantums mit Barytwasser, endlich auch die baryumreichere Verbindung. Allerdings löst sich bei Siedhitze eine grössere Quantität des Ratanhins auf, als der vorhandenen Barytmenge entspricht, indess scheidet sich beim Erkalten wieder ein erheblicher Antheil desselben aus und die Lösung enthält nunmehr, wie die Analyse der Substanz II erweist, nur die Verbindung C₁₀H₁₁BaNO₃. Ratanhin zerlegt, wenn es mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlen-sauren Baryumoxyd längere Zeit hindurch zum Sieden erhitzt wird, dieses endlich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung einer schwach alkalisch reagirenden Lösung. Es lag die Vermuthung nahe, dass sich vielleicht unter diesen Umständen eine baryumärmere Verbindung erhalten liesse. Indess bestätigte das Ergebniss der Analyse einer so dargestellten Verbindung diese Vermuthung nicht. Ich fand in derselben einen Baryumgehalt von 37,75 p.C., eine Zahl, die der Formel, C₁₀H₁₁BaNO₃, unendlich näher steht als einer anderen. Wahrscheinlich ist, dass auch die der Formel, C₂₀H₂₂Ba₂N₂O₆, entsprechende Verbindung, wenn sie, was sich wohl annehmen lässt, überhaupt besteht, nur in der Siedhitze der Flüssigkeit vorhanden ist und beim Erkalten ihrer Lösung, unter

Abscheidung von Ratanhin, in die Verbindung mit einem Atom Baryum übergeht, nach der Gleichung:



Ganz analog dem Verhalten des Ratanhins gegen Barythydrat und kohlen-saures Baryumoxyd, ist auch das gegen die betreffenden Verbindungen des Strontiums, Calciums und Magnesiums. Auch mit diesen Metallen gelang es mir nur je eine Verbindung des Ratanhins darzustellen.

Das *Ratanhin-Strontium*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SrNO}_3 + 4\text{aq}$, lässt sich sehr leicht durch Sättigen einer Strontianhydratlösung mit Ratanhin bei mässiger Temperaturerhöhung erhalten. Die, von dem auch hier wieder beim Erkalten sich ausscheidenden Ratanhin, abfiltrirte Lösung trocknet beim Verdampfen im Vacuum zu einer dem Ratanhin-Baryum völlig ähnlichen, amorphen Masse ein. Den Strontiumgehalt der bei 100° C. getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur 4 At. Wasser abgibt, fand ich bei zwei, in ähnlicher Weise wie bei der Baryumverbindung ausgeführten Bestimmungen, einmal zu 30,31 p.C., ein zweites Mal zu 29,87 p.C., während die obige Formel, für die bei 100° C. getrocknete Verbindung, einen Strontiumgehalt von 31,31 p.C. erheischt.

Das *Ratanhin-Calcium*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CaNO}_3 + (\text{aq}?)$, erhielt ich als eine im Wasser äusserst leicht lösliche und ziemlich hygroskopische, amorphe Masse, von gleichfalls stark alkalischer Reaction durch Digeriren von Ratanhin mit Kalkwasser in gelinder Wärme, Abfiltriren der Lösung von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin und Verdampfen der etwas schleimigen Flüssigkeit im Vacuum. Eine Bestimmung des Calciumgehalts in der bei 100° C. getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur, wenn einmal im Vacuum getrocknet, nicht wesentlich an Gewicht verliert, lieferte von 0,721 Grm. Substanz 0,301 Grm. kohlen-sauren Kalk (in bekannter Weise durch Glühen des aus der Lösung gefällten oxalsaurigen Calciumoxyds erhalten), was einem Calciumgehalte von 16,64 p.C. entspricht, während die obige Formel 17,16 p.C. Calcium fordert.

Behufs der Darstellung der Magnesiumverbindung verfuhr ich in der Weise, dass ich eine bei Siedhitze gesättigte

wässrige Ratanhinlösung mit feuchtem Magnesiumoxydhydrat durch längere Zeit zum Sieden erhitzte, während ich für Ersatz des verdunstenden Wassers Sorge trug. Nach mehrstündigem Sieden resultirte eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche von dem ungelöst gebliebenen Magnesiumoxydhydrat abfiltrirt und im Vacuum verdampft wurde.

In dem Maasse, als die Flüssigkeit concentrirter wurde, schied sich aus derselben ein Haufwerk kleiner Kryställchen aus, die sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als fast völlig aschenfreies Ratanhin erwiesen. Der Rest der Flüssigkeit trocknete endlich zu einer weissen völlig amorphen Masse ein. Die Analyse dieser Substanz erwies einen Magnesiumgehalt, welcher dem aus der Formel $C_{10}H_{11}MgNO_3$ berechneten ziemlich nahe kam. 0,316 Grm. der bei $100^{\circ} C.$ ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz, lieferten nach dem vollkommenen Einäschern eine Quantität von 0,0508 Grm. Magnesiumoxyd, was einem Gehalte von 9,62 p.C. an Magnesium entspricht, während die obige Formel 11,06 p.C. Magnesium fordert.

Von Verbindungen des Ratanhins mit anderen Metallen versuchte ich eine mit Aluminium-, eine mit Eisen- und eine mit Blei darzustellen, ohne dass es mir indess gelungen wäre Verbindungen mit diesen Metallen von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dagegen gelang es, eine wohl charakterisirbare Silberverbindung zu erhalten. Zur Darstellung derselben folgte ich dem von Städeler für die Herstellung der Silberverbindungen des Tyrosins angewandten Verfahren. Eine gesättigte Lösung von Ratanhin in Ammoniak wurde portionenweise zu einer mässig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt, und zwar so lange, als diese eben noch keinen deutlichen Geruch nach Ammon zeigte. Ich erhielt in dieser Weise einen schwerpulverigen, weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskope gesehen, als aus langen spiessigen Kryställchen bestehend sich erwies. In kaltem Wasser ist derselbe äusserst schwer löslich, mit Wasser erwärmt, löst sich ein Theil desselben auf, während der Rest durch Einfluss der Temperaturerhöhung zersetzt, in Folge

der Ausscheidung von Silberoxyd eine braune Färbung anzunehmen beginnt. Ammon sowie Salpetersäure lösen selbst im verdünnten Zustande die Verbindung mit Leichtigkeit auf. Die Lösung in Ammon erscheint anfangs völlig klar, trübt sich aber bald in Folge einer eintretenden Ausscheidung metallischen Silbers. Auf 110° C. erwärmt, erleidet die Verbindung keine wesentliche Veränderung, über diese Temperatur hinaus, färbt sie sich braun und verglimmt endlich ziemlich rasch, ein Gemenge von Kohlen Silber und einer schwammigen Kohle hinterlassend, das bei fortgesetztem Glühen unter Zutritt der Luft endlich in reines Silber verwandelt werden kann.

Zur Analyse wurde die lufttrockene, völlig weiss gebliebene Substanz zunächst bei einer Temperatur von 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, wobei sie weder eine Farbenveränderung, noch einen merkbaren Gewichtsverlust erlitt. Da, wie eine qualitative Analyse derselben ergab, keine Verunreinigung mit Ammon oder mit Salpetersäure zugegen war, so wurde neben der Elementaranalyse lediglich eine Silberbestimmung ausgeführt.

Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	29,34	30,17
H_{11}	11	2,69	2,99
Ag_2	216	52,81	51,25
N	14	3,42	—
O_3	48	11,74	—
	409	100,00	

Diese Verbindung weicht von der von Städeler erhaltenen analogen Tyrosinverbindung von der Formel $C_9H_9Ag_2NO_3 + 2aq.$ wesentlich darin ab, dass sie kein Wasser enthält. Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff spricht im Vereine mit dem niedriger gefundenen Silbergehalte dafür, dass der Verbindung eine geringe Quantität einer anderen, silberärmeren Verbindung oder freien Ratanhins beigemischt gewesen sei. Diese Annahme gewinnt durch das Ergebniss meiner weiteren Versuche an Wahrscheinlichkeit. Als ich nämlich, mit dem Plane umgehend, die Darstellung einer, dem von Städeler erhaltenen kristal-

linischen Tyrosinsilber analogen, Ratanhinverbindung zu versuchen, die von dem oben beschriebenen weissen Niederschlage der Verbindung $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$ abfiltrirte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, noch weiter mit ammoniakalischer Ratanhinlösung versetzte, erhielt ich neuerlich einen weissen, diesmal jedoch nicht so schwer pulverigen Niederschlag, der sich im Wasser etwas leichter löslich erwies, als dies bei dem erst erhaltenen der Fall war. Unter dem Mikroskope gesehen, erschien derselbe als ein deutliches Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen, deren einzelne mir mit den, bei der erst erhaltenen Silberverbindung beobachteten, Aehnlichkeit zu haben schienen. Wegen Mangel an Substanz, und ich verfüge leider nicht über eine genügende Menge reinen Ratanhins, um den Versuch noch einmal anstellen zu können, musste ich mich damit begnügen, lediglich den Silbergehalt dieser Verbindung zu bestimmen.

Ich erhielt folgende Resultate: 0,1395 Grm. Substanz, welche bei $100^{\circ} C.$ im Kohlensäurestrome getrocknet, nichts an Gewicht verloren, hinterliessen nach anhaltendem Glühen im Porcellantiegel 0,052 Grm. metallischen Silbers, und 0,1545 Grm. Substanz desgleichen 0,0575 Grm. metallischen Silbers, was für die erste Bestimmung einem Silbergehalte von 37,26, für die zweite von 37,22 p.C. entspricht; ein Gehalt, welcher mit einer allerdings nicht erklärten Differenz von 1,5 p.C. am ehestens auf die Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$ passt, der ein Silbergehalt von 35,76 p.C. entspricht. Trotz dieser vielleicht nur zufälligen Annäherung, der durch den Versuch ermittelten Zahlen an die aus der Formel berechneten, und trotz der Wahrscheinlichkeit, mit welcher, bei der Existenz einer Silberverbindung des Tyrosins von obiger Formel, auch die einer ähnlichen Ratanhinverbindung angenommen werden könnte, möchte ich doch, ehe weitere Versuche angestellt sind, die Existenz einer Ratanhinsilberverbindung von obiger Formel nur mit Vorbehalt angenommen haben, wobei ich namentlich auf die Thatsache Gewicht lege, dass, wie bereits im Vorhergehenden erwähnt, sich die analysirte Substanz bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen erwiesen hatte. Als ich die von

diesem zweiten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, die nun schon deutlich ammoniakalisch roch, vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte, blieb sie anfangs völlig klar und erst nach längerem Stehen schied sich aus derselben ein ziemlich voluminöses, aus feinen, zu kleinen Büschelchen vereinigten Krystallnadeln bestehendes Sediment ab, das sich bei der Analyse als nahezu reines, nur Spuren von Silber enthaltendes Ratanhin erwies. Da die neutrale Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe ausgeschieden hatte, noch reichlich Silbernitrat in Lösung enthielt, so ergibt sich hieraus, dass eine Ratanhinsilberverbindung von der Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$, wenn sie existirt, unter jenen Verhältnissen, unter welchen die analoge Tyrosinverbindung erhalten wird, nicht entstehe.

Verhalten des Ratanhins gegen Säuren.

Durch die Untersuchungen Ruge's sowie durch meine bezüglichen Arbeiten, ist bereits nachgewiesen, dass sich das Ratanhin mit stärkeren Mineralsäuren leicht, zu meist ziemlich beständigen Verbindungen zu vereinigen vermöge, ohne jedoch gleichzeitig die Fähigkeit zu besitzen, die Reaction der Säure aufzuheben. Bemerkenswerth ist, dass lediglich stärkere Mineralsäuren sich mit dem Ratanhin zu verbinden vermögen, während Verbindungen desselben mit selbst den stärksten organischen Säuren, entweder nicht existiren, oder doch sehr unbeständiger Natur sind. So vermögen zwar Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure, die ich sämmtlich auf ihr Verhalten gegen Ratanhin untersuchte, schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen Ratanhin aufzulösen, aber alle diese Lösungen scheiden, wenn bei höherer Temperatur bereitet, schon beim Erkalten, oder doch bei nachfolgender Concentration, den grössten Theil des gelösten Ratanhins in Form der bekannten büschelförmigen Krystallgruppen, unverändert ab. Beim vollkommenen Verdampfen hinterlassen sie entweder, wenn die Säure eine flüchtige war, reines Ratanhin, oder bei Gegenwart einer nicht flüchtigen Säure, ein Gemenge von Ratanhin-freien Krystallen dieser mit reinem Ratanhin. Die Lösungen des Ratanhins in Säuren, seien es organische oder Mineralsäuren, werden durch

mässigen Alkoholzusatz nicht getrübt, wird hingegen eine grössere Quantität von Alkohol zugefügt, so beginnt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit sich zu trüben, und es erfolgt endlich eine fast vollständige Ausscheidung des Ratanhins, die namentlich auf Zusatz von Aether wesentlich beschleunigt werden kann. Dass durch vorsichtige Neutralisation der sauer reagirenden Lösungen gleichfalls eine Ausscheidung des Ratanhins herbeigeführt werden kann, ist selbstverständlich.

Salpetersaures Ratanhin. Kalte, verdünnte Salpetersäure löst Ratanhin, ohne dasselbe zu verändern. Die wasserklare Lösung lässt auf Alkoholzusatz nur schwer einen Antheil des gelösten Ratanhins fallen, welches jedoch auf Zusatz von Aetheralkohol fast vollständig aus der Lösung ausgefällt werden kann. Einwirkung von höherer Temperatur verträgt die Lösung nicht, ohne sich alsbald unter Entwicklung von rothbraunen Dämpfen und unter endlicher Annahme einer gesättigt gelben Färbung zu zersetzen. Eben so wenig kann dieselbe eine stärkere Concentration, sei es durch freiwilliges Verdunsten, sei es durch Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure, erfahren, ohne gleichfalls eine Zersetzung zu erleiden. In beiden Fällen erfährt die Flüssigkeit eine mit dem Grade der Concentration zunehmende Gelbfärbung und trocknet endlich zu einer dunkelbraun gefärbten zähen Masse ein, aus welcher sich kein unverändertes Ratanhin mehr abscheiden lässt. Obwohl sonach die Darstellung einer festen Verbindung des Ratanhins mit Salpetersäure nicht gelingt, so ist die Existenz einer solchen doch kaum zweifelhaft, und wiederholte Bestimmungen, die ich behufs der Ermittlung des Verhältnisses von Ratanhin zur Salpetersäure in verschiedenen kalt gesättigten Lösungen ausführte, ergaben Zahlen, welche einem Verhältnisse von 1 At. Ratanhin zu 1 At. Salpetersäurehydrat ziemlich nahe kamen; so dass sich, für das salpetersaure Salz, mit grösster Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{10}H_{13}NO_3 + NHO_3$ aufstellen liesse. So fand ich einmal das Verhältniss von Ratanhin zu Salpetersäure = 100 : 40,5, bei einer zweiten Bestimmung = 100 : 38,25, bei einer dritten = 100 : 41,10, während die obige Formel ein Verhältniss von 100 : 32,30 fordert. Die Bestimmungen wurden in der Weise

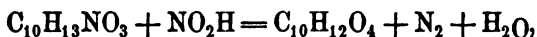
ausgeführt, dass in einer durch mehrtägige Digestion eines grösseren Quantums Ratanhin mit einer zur Lösung des gesammten Ratanhins voraussichtlich nicht zureichenden Menge mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure bereiteten Lösung der Verbindung, zunächst durch Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ normalem Ammoniak die Menge der Säure ermittelt und sodann durch Abdampfen der neutralen Lösung, das Ratanhin möglichst vollständig abgeschieden und endlich bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde.

Lässt man auf Ratanhin concentrirte Salpetersäure einwirken, so wird unter stürmischer, von massenhafter Untersalpetersäure-Entwicklung begleiteter, Reaction, sofort eine dunkelgelb bis braunroth gefärbte Lösung erhalten, die ohne Zweifel dasselbe Zersetzungsproduct enthält, wie es sich beim Erwärmen oder Abdampfen einer Lösung von salpetersaurem Ratanhin bildet. Diese Lösung scheidet selbst bei Syrupdicke keinerlei krystallinisches Sediment ab und ist übrigens mit Alkohol sowohl wie mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, mit diesen Flüssigkeiten liefernd, die selbst bei einem hohen Grade von Verdünnung noch eine deutlich gelbe Färbung zeigen. Wird eine solche concentrirte, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Ratanhin entstandene Lösung, vorsichtig mit Ammon neutralisirt, so scheidet sich aus derselben ein brauner harziger Körper aus, welcher in Wasser etwas schwerer, in Ammon dagegen und Alkohol leicht mit gesättigt gelber Farbe löslich ist. Es gelang mir nicht, denselben krystallisirt zu erhalten. Wird derselbe trocken einer geringen Temperaturerhöhung unterworfen, so verpufft er ziemlich lebhaft und hinterlässt eine geringe Menge einer voluminösen Kohle. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper ein Nitroderivat des Ratanhins sei, und dass demnach in der durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ratanhin ursprünglich entstehenden Lösung, ähnlich wie das von Staedeler für das Tyrosin nachgewiesen wurde, ein salpetersaures Nitro-Ratanhin oder Dinitro-Ratanhin, oder ein Gemenge beider Derivate enthalten sei. Leider muss ich die Erforschung dieser Verhältnisse auf einen Zeitpunkt verschieben, wo mich der Besitz einer genü-

genden Menge des schwer beizuschaffenden Materials in die Lage versetzen wird, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Es möchte mir nun aber noch gestattet sein, einiges über die von Ruge, als für das Ratanhin charakteristisch bezeichnete und auch in meiner, Eingangs citirten Abhandlung besprochenen Farben-Reaction, zu bemerken. Dieselbe tritt bekanntlich ein, wenn man, wie Ruge angiebt, eine Partie, von mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtem Ratanhin mit möglichst wenig Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt, wo dann nach länger fortgesetztem Sieden die Anfangs farblose Flüssigkeit allmählich eine rosenrothe, durch rubinroth in blau und endlich in grün übergehende, Färbung annimmt, und gleichzeitig eine deutlich rothe Fluorescenz zu zeigen beginnt. Diese Reaction, die das Missliche hat, dass bei Anwendung der entsprechenden Salpetersäuremenge ein länger fortgesetztes Kochen nöthig ist um die charakteristische Farbenveränderung herbeizuführen, während bei irgend unvorsichtigem Zusatze von Salpetersäure an Stelle des charakteristischen Farbenwechsels sofort eine Grünfärbung, oder noch leichter, eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, welche letztere auch das Tyrosin unter ähnlichen Verhältnissen anzunehmen vermag, gelingt, wie ich zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, weit leichter, wenn man an Stelle reiner Salpetersäure, eine untersalpetersäurehaltige, also rothe, rauchende Säure verwendet. Wird von solcher auch nur eine Spur zu einem Ratanhinbrei zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit schon beim beginnenden Erwärmen jene charakteristische rosenrothe Färbung an, die bei weiter fortgesetztem Erhitzen ziemlich rasch in Blau und Grün und endlich in Gelb übergeht. Hat man rauchende Säure nicht zur Verfügung, so kann man, wie begreiflich, durch Zusatz eines Partikelchens von salpetrigsaurem Kali oder Natron zu einer mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzten Probe, denselben Effect erzielen. Der Umstand, dass eine so geringe Menge von salpetriger Säure*) hinreicht, um eine verhält-

*) Und offenbar ist diese das wirksame Princip, denn abgesehen davon, dass, wie Ruge nachgewiesen hat, durch Einwirkung von salpetriger Säure allein auf Ratanhin dieselbe Reaction zu Stande kommt,

nissmässig grosse Menge von Ratanhin zu verändern, verleitet mich zu der Annahme, dass man es bei dieser Reaction nicht mit einem, der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-benzoësäure ähnlichen Vorgange zu thun habe, bei welchem das Ratanhin etwa nach der Gleichung:



in eine neue Säure umgewandelt würde, sondern, dass möglicher Weise durch Einwirkung der salpetrigen Säure, lediglich eine Ueberführung des Ratanhins in eine isomere Verbindung erfolge, ein Vorgang, der gleichfalls nicht ohne Analogie wäre. Ein solcher dem Ratanhin isomerer Körper möchte dann etwa dem Orceïn, von welchem er durch $3(\text{CH}_2)$ verschieden wäre, homolog sein.



Jedenfalls ist es interessant, dass der, bei der in Rede stehenden Reaction des Ratanhins zu Stande kommende Körper, der sich gleich dem Orceïn durch eine charakteristische Färbung auszeichnet, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung entfärbt wird, während erst auf Zusatz von Säuren die charakteristische Färbung wiederkehrt; genau so, wie dies bei dem Orceïn unter ähnlichen Umständen der Fall ist. Jedenfalls muss es einer weiteren Untersuchung überlassen bleiben, über diese Verhältnisse Klarheit zu verschaffen.

Chlorwasserstoffsäures Ratanhin. In Chlorwasserstoffsäure löst sich Ratanhin mit grösster Leichtigkeit zu einer farblosen stets sauer reagirenden Flüssigkeit auf, die eifsen ziemlich bedeutenden Zusatz von Alkohol verträgt, ohne sich zu trüben oder Ratanhin auszuscheiden. Auf Zusatz von Aether-Alkohol in genügender Menge scheidet sich dagegen rasch der ge-

tritt diese, wenn mit reiner Salpetersäure angestellt (dafür spricht die dann nöthige lange Dauer des Kochens) erst da ein, wo in Folge einer beginnenden oxydirenden Wirkung der Salpetersäure sich eine Partie von salpetriger Säure gebildet hat. Dieselbe Reaction kommt übrigens auch zu Stande, wenn man in eine mit etwas Salpetersäure versetzte Ratanhinlösung Stickstoffoxyd einleitet.

sammte in Lösung befindliche Ratanhingehalt aus. Wird eine solche nicht zu verdünnte Lösung in der Kälte mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich in Form eines weissen krystallinischen Sediments das chlorwasserstoffsäure Salz des Ratanhins aus. Ebenso leicht erhält man dieselbe Verbindung als eine weisse Salzmasse von deutlich krystallinischem Gefüge durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade, was ohne Sorge geschehen kann, da selbst concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei der Temperatur des kochenden Wassers keine Zersetzung des Ratanhins bewirkt. Es gelang mir auch, diese Verbindung in grösseren säulenförmigen Krystallen zu erhalten, die sich durch eine völlige Farblosigkeit, sowie durch einen ziemlich lebhaften Glanz auszeichnen. Nach den krystallographischen Bestimmungen *), welche Herr Oberbergrath Ritter v. Zepharevich auszuführen die Güte hatte, gehören dieselben dem monoklinen Krystallsysteme an. In wenig Wasser ist die Verbindung, namentlich bei gelindem Erwärmen, vollkommen löslich, wogegen grösserer Wasserzusatz dieselbe unter Ausscheidung von Ratanhin zersetzt. Aehnlich verhält sich auch Alkohol, welcher indess nur geringe Mengen der Verbindung aufzulösen vermag und eine Lösung liefert, die schon nach kurzer Zeit Ratanhin auszuscheiden beginnt. Aether löst die Verbindung fast gar nicht auf, bewirkt dagegen namentlich beim Erwärmen eine Entziehung von Chlorwasserstoffsäure in Folge deren eine Ausscheidung von Ratanhin und also ein durch diese bedingtes Trübe- und Undurchsichtigwerden der Krystalle eintritt. Es wurde sowohl eine Partie der grösseren Krystalle als auch das durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung gefällte krystallinische Sediment der Analyse unterworfen. Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrahtspirale ausgeführt.

*) Die ausführliche Zusammenstellung der Resultate dieser Bestimmungen und Messungen, die sich auch auf das chlorwasserstoffsäure Tyrosin, dann das schwefelsäure Ratanhin und das schwefelsäure Tyrosin erstreckten, siehe d. Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Classe. II. Abth. April 1869.

Die erhaltenen Zahlen passen recht gut auf die Formel:



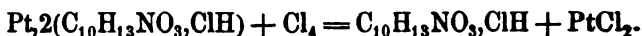
		Ber.	Gef.	
C ₁₀	120	51,84	51,65	51,76
H ₁₄	14	6,05	6,20	6,29
N	14	6,05	5,87	—
O ₃	48	20,73	20,86	—
Cl	35,46	15,33	15,42	15,31
	231,46	100,00	100,00	—

Es enthält demnach auch die durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung ausgeschiedene Verbindung nur ein Atom Säure. Die Existenz einer zweiten, säurereicheren Verbindung des Ratanhins mit Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen gelang mir nicht, wenigstens konnte ich in keiner Weise eine solche Verbindung von fester Form erhalten. Es scheint mir übrigens die Existenz einer solchen zweiten Verbindung, gegenüber der muthmaasslichen Constitution des Ratanhins überhaupt nicht wahrscheinlich, und wie Versuche ergeben haben, existirt auch in Lösungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Verbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3, \text{ClH}$, unter Abscheidung von Ratanhin entstehen, keine der Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_{3,2}\text{ClH}$, entsprechende Verbindung, da ich bei wiederholten Bestimmungen die Menge des Chlorwasserstoffs im Verhältniss zu der des Ratanhins meist weit grösser fand, als die Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3 + 2\text{ClH}$, verlangt hätte.

Eine Auflösung von chlorwasserstoffsauerm Ratanhin wird durch Platinchlorid nicht gefällt, auch auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol kommt eine Ausscheidung eines Platindoppelsalzes nicht zu Stande. Lässt man jedoch eine mit einem Ueberschusse von Platinchlorid versetzte Lösung von chlorwasserstoffsauerm Ratanhin, langsam, etwa in einem Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich nach längerer Zeit kleine, röthlichgelb gefärbte Kryställchen eines Platindoppelsalzes aus, die in Form und Farbe, kleinen Kryställchen von doppeltchromsaurem Kali nicht unähnlich sind. Dieselben sind luftbeständig und in Wasser, Alkohol

und selbst in Aether, in letzterem freilich nur schwierig, löslich. Eine Zersetzung derselben findet hierbei nicht statt.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel:



		Ber.	Gef.		
C ₁₀	120	29,90	—	—	—
H ₁₄	14	3,47	—	—	—
N	14	3,47	3,39	3,38	—
O ₃	48	11,95	—	—	—
Cl ₃	106,38	26,56	26,31	26,25	—
Pt	98,94	24,65	24,26	24,20	24,35
<hr/>					
	401,32	100,00			

Eine Verbindung des chlorwasserstoffsäuren Ratanhins mit Goldchlorid zu erhalten, gelang mir nicht.

Schwefelsaures Ratanhin. Verdünnte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin zu einer farblosen, stark sauer reagirenden Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Verdunsten farblose Krystalle eines schwefelsauren Salzes abscheiden. Dieselben gehören nach den Bestimmungen des Herrn Oberbergraths Ritter v. Zepharovich dem rhombischen Systeme an. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, werden aber durch eine grössere Quantität Wasser, unter theilweiser Abscheidung von Ratanhin, zersetzt.

Alkohol löst wenig und bewirkt rasche Ausscheidung von Ratanhin.

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel,



welche ein saures Salz repräsentirt.

		Ber.	Gef.	
C ₁₀	120	40,96	41,07	—
H ₁₅	15	5,12	5,33	—
N	14	4,77	—	—
O ₄	54	21,85	—	—
SO ₃	80	27,30	27,22	27,12
<hr/>				
	293	100,00		

Concentrirte Schwefelsäure, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Ratanhin einwirkt, verwandelt dasselbe sofort in ein Haufwerk kleiner weisser Kryställchen, die mit dem oben beschriebenen Salze völlig identisch sind.

Eine Partie dieser Kryställchen wurde durch Aufstreichen des Krystallbreies auf eine Bisquitplatte von anhängender Schwefelsäure möglichst befreit und in der bei 110° C. getrockneten Substanz der Schwefelsäuregehalt bestimmt. 0,3275 Grm. dieser Substanz lieferten 0,2675 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Gehalt von 28,04 p.C. an Schwefelsäure berechnet.

Ob ausser diesem sauren Salze des Ratanhins, welches, nebenbei bemerkt, gleich den übrigen Verbindungen des Ratanhins mit Säuren einen rein sauren Geschmack besitzt, und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, noch eine zweite Verbindung mit Schwefelsäure existirt, welche etwa der Formel, $2(C_{10}H_{13}NO_3),SO_3H_2O$, d. i. $(C_{10}H_{13}NO_3SO_3HO)$, entspräche, muss ich vorläufig unentschieden lassen, obwohl die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche durchaus negative Resultate geliefert haben. Namentlich wurde meine Vermuthung, als existire eine solche Verbindung in einer durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit einem grossen Ueberschusse von Ratanhin dargestellten Lösung, durch den Versuch nicht bestätigt, da ich in einer so bereiteten Lösung, welche beim Erkalten reichlich Ratanhin abschied, den Gehalt an Schwefelsäure bei weitem grösser fand als die obige Formel verlangt hätte.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Ratanhin bei höherer Temperatur einwirken, so wird dasselbe, wie bereits Ruge nachgewiesen hat, unter vorübergehender Braunfärbung, in ein Gemenge einer einbasischen und einer zweibasischen, gepaarten Schwefelsäure, d. i. der einbasischen und zweibasischen Ratanhinschwefelsäure verwandelt. Bezüglich dieser Körper, welche auch durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem sauren schwefelsauren Ratanhin, neben freiem Ratanhin entstehen, fand ich die Angaben Ruge's völlig bestätigt, und habe ich denselben nichts Neues beizufügen.

Phosphorsaures Ratanhin. Mässig concentrirte Phosphorsäure löst beim Erwärmen Ratanhin ziemlich leicht zu einer farblosen, stark sauer schmeckenden Flüssigkeit auf, die durch Verdampfen auf dem Wasserbade endlich zu einem ziemlich zähen Syrup concentrirt werden kann, ohne dass hierbei eine krystallinische Ausscheidung zu beobachten wäre. Aus einer solchen syrupdicken Flüssigkeit, die bei Seite gesetzt, mehrere Wochen hindurch unbeachtet stehen geblieben war, hatten sich während dieser Zeit kleine glänzende Kryställchen abgeschieden, welche unter der Lupe betrachtet, als kurze anscheinend dem rhombischen Systeme angehörige Prismen erschienen. Dieselben wurden von dem flüssig gebliebenen Antheile getrennt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge gereinigt. In Wasser erwiesen sie sich äusserst leicht, zu einer Anfangs klaren, bald aber durch ausgeschiedenes Ratanhin sich trübenden Flüssigkeit löslich. Alkohol bewirkte rasche Zersetzung. Da mir nur eine sehr geringe Quantität dieser Kryställchen zur Verfügung stand, so musste ich mich damit begnügen, lediglich eine Bestimmung des Phosphorsäuregehalts auszuführen. Ich erhielt hierbei von 0,4205 Grm. Substanz die bei 100° C. ohne zu berücksichtigenden Gewichtsverlust getrocknet worden waren, 0,164 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Es berechnet sich hieraus ein Phosphorsäuregehalt von 24,94 p.C., eine Zahl, welche gut mit der Formel, $C_{10}H_{13}NO_3PO_4H_3$, übereinstimmt.

		Ber.	Gef.
$2C_{10}H_{13}NO_3$	390	66,55	—
H_6O_3	54	9,21	—
P_2O_5	142	24,24	24,94
2At	586	100,00	

Auch der von den Kryställchen getrennte flüssige Antheil war nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk kleiner Kryställchen erstarrt, die gesammelt und durch kräftiges Abpressen zwischen Filtrirpapier möglichst vollständig von anhängender Mutterlauge befreit wurden. Eine Phosphorsäurebestimmung in diesen ergab einen etwas höheren Gehalt an Phosphorsäure als er in den erst erhaltenen Krystallen gefunden wurde.

0,442 Grm. Substanz lieferten gleichfalls bei 100° C. getrocknet 0,1857 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia, was einem Gehalte von 26,87 p.C. an Phosphorsäure entspricht. Bei dem Umstande, dass durch das Abpressen zwischen Fliesspapier eine völlige Entfernung der anhängenden, überschüssigen Phosphorsäure kaum erreicht worden sein kann, dürfte wohl anzunehmen sein, dass auch dieser Verbindung die obige Formel zukomme.

Es war mir bis jetzt, bei der verhältnissmässig geringen Quantität an Substanz, welche mir zu Gebote stand, leider noch nicht möglich, über die Zersetzungsproducte, welche das Ratanhin unter Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat (Kochen mit Kalilauge zersetzt das Ratanhin nicht), so wie durch Einwirkung von Chlorgas liefert, ins Klare zu kommen. Ebenso wenig habe ich aus gleichem Grunde an eine Untersuchung jenes flüchtigen Zersetzungsproducts denken können, welches durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem Ratanhin entsteht.

Es kann demnach vorläufig von einer Feststellung der chemischen Constitution des Ratanhins nicht die Rede sein, und die von mir ermittelte Thatsache, dass das Ratanhin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff weder in alkalischer noch in saurer Lösung verändert wird, ist ebenso wenig geeignet einen sicheren Anhaltspunkt zu Schlüssen in diesem Sinne zu bieten, als es das negative Resultat des Versuchs, durch Einführung von CH_3 an die Stelle von 1H des Tyrosins das Ratanhin aus jenem künstlich zu erhalten, vermag, an sich über diesen Punkt Licht zu verbreiten.

Bei alledem kann aber nach dem Verhalten, welches das Ratanhin gegen Basen einerseits und gegen Säuren andererseits zeigt, kein Zweifel darüber obwalten, dass es im Systeme in die Kategorie der Amidosäuren einzureihen sei. Ob es als solche, sich als Propylamid-Salicylsäure erweisen oder vielleicht als ein Abkömmling des bis jetzt noch nicht gekannten Gliedes der Salicylsäurereihe, von der Formel, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches um CH_2 von der Phloretinsäure verschieden und mit der Oxycuminsäure isomer wäre, anzusehen sein

wird, oder ob eine andere der vielen noch möglichen Gruppierungen der Elemente anzunehmen sein wird, darüber zu entscheiden bleibt weiteren Untersuchungen überlassen. Die geringe Basicität, die dem Ratanhin zukommt, scheint indes schon jetzt nicht dafür zu sprechen, dass ausser einem, das Ligament des Typus Ammoniak-Wasser bildenden zweiwerthigen Säureradicale auch noch ein selbstständiges Alkoholradical in dem Complexe fungire.

XL

Ueber einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens.

Von

R. Lenz.

(Im Ausz. a. d. Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg t. 14, p. 337.)

Das zu meinen Versuchen verwendete Eisen wurde durchgängig nach Klein's Methode aus mit schwefelsaurer Magnesia gemischter Eisenvitriollösung durch schwache Ströme gefällt. Neutralisirt wurde die Lösung durch kohlen saure Magnesia. Zwei Proben dieses Eisens von seltener Schönheit verdanke ich der Güte des Herrn Klein, der sie speciell für meine Untersuchungen gewonnen hatte; alle anderen Proben habe ich selbst auf dem angegebenen Wege erhalten.

Wenn das Eisen unter schwachem Strome aus einer Lösung gefällt wird, welche keine freie Säure enthält, so zeigt es ein schönes feinkörniges Gefüge, an welchem sich unter dem Mikroskope keine Krystallisation zeigt. Die Farbe ist ein weiches helles Grau. Auffallend ist die grosse Härte dieses Eisens, da es von einer Feile nur schwach gefasst wird; nach Bestimmungen, welche in der Bergakademie ausgeführt wurden, ist die Härte = 5,5, d. h. das Eisen ritzt Apatit und wird von Feldspath geritzt. Nicht minder merkwürdig ist auch die grosse Brüchigkeit desselben; dünne Plättchen lassen sich zwischen den Fingern zerreiben; ein Stück von 2 Mm. Dicke, welches sich am Zuleitungsdraht abgesetzt hatte, konnte mit grösster Leichtigkeit zerbrochen werden.

Während des Niederschlagens des Eisens, selbst auf einer starken Kupferplatte (Daguerreotypplatte), krümmt sich letztere, sobald die niedergeschlagene Schicht eine gewisse

Dicke erreicht hat, indem hierbei die concave Seite der zweiten Elektrode zugekehrt wird. Ist die Platte, auf welcher das Eisen niedergeschlagen wird, zu dick, oder bildet das gefällte Eisen eine Schicht von zu geringer Mächtigkeit, so findet die Krümmung zwar nicht statt, die Neigung zu derselben besteht jedoch fort; man bemerkt dies beim Ablösen der Eisenschicht, welche sich sogleich auf die angegebene Weise biegt. Die Krümmung geht hierbei stets so vor sich, dass eine cylinderförmige Fläche gebildet wird, mit horizontal gestellter Axe.

Wird das Eisen auf einer polirten Fläche langsam reducirt, so erhält man bei geringer Dicke der Eisenschicht eine fehlerlose Oberfläche mit sammetartigem Ansehen; sobald jedoch die Schicht eine grössere Dicke erreicht, zeigen sich deutlich Blasenbildungen, kenntlich als kleine Vertiefungen von ovaler Gestalt mit nach oben gekehrter und gestreckter Spitze.

Viele der angeführten Eigenschaften verliert das Eisen, sobald es über Kohlenfeuer geglüht wird. Die auffallende Härte nimmt ab und wird 4,5. Die Brüchigkeit schwindet nicht nur vollständig, sondern das Eisen gewinnt die entgegengesetzte Eigenschaft in sehr hohem Maasse. Während sich früher dünne Plättchen in den Fingern verreiben liessen, wird es nun ganz unmöglich sie zu zerbrechen; wohl lässt sich das Eisen zerreissen und mit der Scheere wie Bleifolie zerschneiden, brechen aber lässt es sich nicht, selbst wenn man es zu wiederholten Malen an ein und derselben Stelle hin und wieder biegt und die Falze stark streicht; die Eisenplatte widersteht allen diesen Manipulationen, bei welchen doch selbst Papier bricht.

Wird das Eisen im Vacuo oder in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre ausgeglüht, so ändert sich auch die Farbe desselben und wird fast so weiss, wie das zu Gefässen verarbeitete Platin, namentlich auf der Aussenseite, wenn das Eisen auf einer polirten Elektrode niedergeschlagen worden.

Auch in anderer Beziehung ändern sich die Eigenschaften des Eisens beim Ausglühen. Das geglühte Eisen rostet sehr schnell, sowohl an der Luft, als in ausgekochtem Wasser. Als ich zur Bestimmung des Volumens kleine Stücke ausgeglühten Eisens in einer Stöpselflasche mit ausgekochtem Wasser übergoss, färbte sich letzteres während des Wägens deutlich sichtbar grün. Als unter ganz gleichen Umständen geglühtes und ungeglühtes Eisen in Wasser gebracht wurden, zeigte ersteres sich in wenigen Stunden auf der ganzen Ober-

fläche mit Rost bedeckt, während an dem ungeglühten Eisen nur wenige Rostflecken bemerkbar waren. Während des Rostens findet, wie ich unten zeigen werde, eine Gasabsorption im Eisen statt und wahrscheinlich auch eine Wasserzersetzung.

Das geglühte und ungeglühte Eisen verhalten sich auch elektrisch wesentlich verschieden. Um dies zu untersuchen, bildete ich ein galvanisches Element aus Aetzkalilösung und zwei Eisenplatten, von denen die eine geglüht, die andere ungeglüht war. Zur Vergleichung dienten noch Kupfer- und Zinkplatten, welche bald zusammen, bald an Stelle der einen oder anderen Eisenprobe in die Kalilösung getaucht wurden. Bei allen Versuchen hatten die Platten nahezu gleichen Abstand von einander, so dass der Widerstand der Ketten constant war und die Stromstärken daher den elektromotorischen Kräften proportional gesetzt werden konnten. Hierbei fand ich für verschiedene Combinationen folgende Abweichungen am Wiedemann'schen Galvanometer:

Element	Abweichung
f — Kali — F	— 6
Cu — Kali — F	— 9
Cu — Kali — f	+ 1
Cu — Kali — Zn	+ 114
f — Kali — Zn	+ 114
F — Kali — Zn	+ 91

Hier bedeutet f geglühtes, F ungeglühtes Eisen. So ungenügend diese Versuche auch sonst scheinen mögen, so geht aus ihnen doch entschieden ein verschiedenes elektromotorisches Verhalten der beiden Eisenarten hervor, indem das ungeglühte Eisen dem Kupfer näher steht, als das geglühte; ausserdem ist bei Anwendung von Aetzkalilösung die elektromotorische Kraft eines Elements aus geglühtem und ungeglühtem Eisen annähernd 20 Mal kleiner, als die von Kupfer und Zink in einer eben solchen Lösung.

Die grosse Veränderung, welche das Eisen beim Ausglühen in Bezug auf Härte und Brüchigkeit erleidet, erinnerte mich an eine ähnliche, wenn auch viel weniger auffallende Aenderung des mit Wasserstoff imprägnirten Palladiums, wie ich solche bei der Wiederholung der Graham'schen Versuche gefunden hatte. Wenn diese Aenderungen in den Eigenschaften des Palladiums dem aufgenommenen Wasserstoff zuzuschreiben sind, so lag es nahe, den ähnlichen Erscheinungen beim Eisen einen ähnlichen Beweggrund unterzulegen. In dieser Voraussetzung untersuchte ich die Menge der, in dem auf galvanischem Wege reducirten Eisen, enthaltenen Gase und fand in der That, dass dieselben unter günstigen Um-

ständen in sehr bedeutender Menge von dem Eisen absorbirt werden, wie die weiter anzuführenden Versuche beweisen werden.

Um das Volumen der Gase zu messen, welche das unter angeführten Umständen reducirte Eisen enthält, wurde dasselbe in schmale Streifen gebrochen und in eine Porcellanröhre gebracht, welche an dem einen Ende durch einen Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen wurde, während das andere Ende desselben mit einem Sprengel'schen Aspirator in Verbindung gebracht wurde. Die Röhre wurde nun ohne Erwärmung evacuirt. Hierbei zeigten mehrfache Versuche, dass das Eisen kein Gas entliess; in der That zeigte die aus dem Aspirator austretende Luft, welche in einem Maassrohre gesammelt und dann nach Bunsen's Methode untersucht wurde, keine Beimengungen fremder Gase; nur zuweilen fand sich bei einigen Versuchen ein etwas erhöhter Kohlen säuregehalt bis 1,1 Volumprocent; doch war die ganze Menge desselben so gering, dass ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben vermag, ob dieser hohe Gehalt wirklich dem aus dem Eisen getretenem Gase oder Beobachtungsfehlern zuzuschreiben ist. Nachdem aus dem Aspirator und der Röhre alle Luft entfernt worden, wurde die Röhre entweder gleich über Kohlenfeuer bis zum hellsten Roth oder bis zur Weissgluth, also etwa 1000° , erhitzt, oder aber die Erwärmung wurde erst zu niedrigerem Grade getrieben und dann bis zum hellsten Roth gesteigert, wobei die während jeder Periode sich entwickelnden Gase einzeln gesammelt und untersucht wurden. Die Analyse der Gase führte ich nach den von Bunsen angegebenen Regeln aus. Im Nachfolgenden theile ich nun die Versuche über diesen Gegenstand mit.

1) Das Eisen ist von mir auf einer versilberten, hoch polirten Daguerreotypplatte niedergeschlagen. Das Gefüge war äusserst feinkörnig und vollkommen frei von Blasenbildung. Auf einer Platte von 370 Q.-Mm. Oberfläche wurden täglich nur 3—4 Grm. Eisen reducirt. Die Dicke der Eisenschicht, berechnet aus ihrem Gewicht, wobei, wie immer, das spec. Gew. des Eisens zu 7,7 angenommen wurde, betrug 0,08 Mm. Die erste Gasprobe wurde entwickelt bei dunkler Rothgluth, also etwa bei 600° , indem die Porcellanröhre über Gasflammen erhitzt wurde. Nachdem kein Gas mehr entwickelt wurde, erhitzte ich die Röhre über Kohlenfeuer; die nun entweichenden Gase bildeten die zweite Probe. Bei diesen Versuchen erhielt ich folgende Gasvolumina, bezogen auf 760 Mm. Druck und 0° Temperatur, wobei das Volumen des Eisens = 1 gesetzt ist.

	1. Probe		2. Probe		Im Ganzen	
	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.
Wasserdampf . . .	38,4	58,5	13,9	43,2	52,2	53,4
Stickstoff . . .	12,4	18,8	2,9	8,9	15,2	15,5
Kohlenoxyd . . .	7,4	11,3	7,2	22,7	14,7	15,1
Kohlensäure . . .	6,6	10,1	5,7	17,8	12,4	12,7
Wasserdampf . . .	0,8	1,3	2,4	7,4	3,2	3,3
Summa	65,6	100,0	32,1	100,0	97,7	100,0

2) Zu diesem Versuche benutzte ich die erste der zwei Eisenproben, welche Herr Klein die Güte hatte, mir auf die in der Expedition der Staatspapiere gebräuchliche Weise zu präpariren. Auf einer Platte von gegen 100 Q.-Cm. Oberfläche wurden täglich gegen 12 Grm. Eisen niedergeschlagen. Die Oberfläche war feinkörnig mit deutlicher Blasenbildung. Dicke der Platte 0,125 Mm. Es wurden zwei Gasproben genommen; die erste wurde bei 100° entwickelt, die zweite über Kohlenfeuer bei heller Rothgluth.

	Bei 100°		Ueber Kohlen		Im Ganzen	
	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.
Wasserstoff . . .	2,7	94,5	13,1	65,1	15,8	68,7
Stickstoff . . .	0	0	0,8	4,0	0,8	3,5
Kohlenoxyd . . .	0	0	5,5	27,3	5,5	23,9
Kohlensäure . . .	0,1	2,8	0,3	1,5	0,4	1,7
Wasserdampf . . .	0,1	2,7	0,4	2,0	0,5	2,2
Summa	2,9	100,0	20,1	100,0	23,0	100,0

3) Zu diesem Versuche nahm ich die zweite Probe des von Klein präparirten Eisens. Es war eben so feinkörnig wie das der ersten Probe. Dicke der Platte 0,14 Mm. Das Gas wurde entwickelt bei 100° und über Kohlenfeuer.

	Bei 100°		Ueber Kohlen		Im Ganzen	
	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.	Vol.	p.C.
Wasserstoff . . .	2,2	92,1	10,6	56,2	12,8	60,3
Stickstoff . . .	0	0	1,2	6,3	1,2	5,6
Kohlenoxyd . . .	0	0	5,7	30,1	5,7	26,7
Kohlensäure . . .	0,08	3,4	0,8	4,6	0,9	4,3
Wasserdampf . . .	0,1	4,5	0,5	2,7	0,6	3,0
Summe	2,38	100,0	18,8	100,0	21,2	99,9

4) Das Eisen zu diesem Versuche habe ich selbst auf einer Kupferplatte unter sehr schwachen Strömen reducirt; im Laufe von 5 Tagen erhielt ich 8 Grm. Eisen. Die Dicke der Platte betrug 0,27 Mm. Es wurde nur eine Probe von Gasen genommen, welche über Kohlenfeuer entwickelt waren.

	Vol.	p.C.
Wasserstoff . . .	12,0	58,3
Stickstoff . . .	1,2	5,8
Kohlenoxyd . . .	3,6	17,4
Kohlensäure . . .	2,8	13,6
Wasserdampf . . .	1,0	4,9
	20,6	100,0

Aus den bisherigen Versuchen lassen sich einige Schlüsse über die Bestandtheile der absorbirten Gase, über den Einfluss, welchen die Temperatur auf die Entwicklung derselben ausübt, so wie über die Abhängigkeit der absorbirten Gasmenngen von der Dicke der absorbirenden Eisenschicht machen. Ausser den angeführten Gasen habe ich keine anderen in dem Eisen aufgefunden; es bleibt dabei jedoch unbestimmt, ob wirklich die angeführten Gase in dem Eisen in der gefundenen Zusammensetzung enthalten sind, oder ob sich nicht einige derselben erst beim Ausglühen bilden. Das Auftreten des Wasserstoffs ist leicht erklärlich; der Gehalt an Kohlensäure kann daher rühren, dass die Flüssigkeit, aus welcher das Eisen reducirt worden, dieses Gas gelöst enthält; nicht nur nimmt sie dieselbe aus der Luft auf, sie wird vielmehr auch in der Flüssigkeit entwickelt, da zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure kohlen saure Magnesia verwandt wird. Auf demselben Wege, wie die Kohlensäure, kann auch der Stickstoff in das Eisen gelangen, nämlich aus der Redolutionslösung. Dass der Stickstoff etwa daher gefunden worden sei, dass der Aspirator nicht vollständig geschlossen habe und atmosphärische Luft zugeströmt sei, diesen Einwand muss ich beseitigen, da ich besondere Sorgfalt auf dichten Verschluss verwandte und bei jedem Versuche mich hiervon überzeugte. Woher aber rührt der Wasserdampf, woher das Kohlenoxyd? Ersterer scheint zum grossen Theile sich beim Glühen zu bilden, da der erste Versuch zeigt, dass bei einer Temperatur von 600° etwa nur 0,8 Vol. Wasserdampf frei werden, während bei 1000° 2,4 Vol. entweichen. Wäre der Wasserdampf schon als solcher in dem Eisen vorhanden, so müsste er doch bei 600° frei werden. Wenn sich aber der Wasserdampf erst beim Glühen des Eisens auf Kosten eines Theils des vorhandenen Wasserstoffs bildet, woher rührt dann der Sauerstoff? Es mögen wohl Rostflecke an dem Eisen vorhanden gewesen sein, die meiner Beobachtung entgangen sind, doch habe ich die Eisenstücke, bevor ich sie in die Röhre einführte, sorgfältig betrachtet und nur rostfreie eingelegt. Diese Voraussetzung ist auch nicht nothwendig, da die Entstehung des Kohlenoxyds sich erklären lässt durch Desoxydation der Kohlensäure in Berührung mit rothglühendem Eisen und durch darauf folgende Desoxydation des Eisens durch Wasserstoff. Sollte es nicht auch denkbar sein, dass Wasserstoff bei hoher Temperatur die Kohlensäure direct zersetzt und sich auf diesem Wege Kohlenoxyd und Wasserdampf bilden? Ich weiss nicht, ob die Chemie eine solche Zersetzung zulässt, sie scheint mir jedoch nicht unwahr-

scheinlich und, so viel ich weiss, sind die chemischen Eigenschaften des Wasserdampfs bei hoher Temperatur noch wenig untersucht.

Diese Voraussetzung erklärt jedoch nicht vollständig das Vorhandensein des Kohlenoxyds. Berechnet man nämlich in dieser Voraussetzung aus dem Volumen des Wasserdampfs die Menge des entstandenen Kohlenoxyds, so findet man dieselbe in Wirklichkeit viel grösser, als die Rechnung es ergibt. Somit muss denn zugestanden werden, dass in dem Eisen Kohlenoxyd als solches vorhanden war. Ich kann mir jedoch keine Rechenschaft über das Entstehen desselben geben.

Vergleicht man die Resultate der beiden im zweiten und dritten Versuche untersuchten Gasproben, so sieht man, dass die vom Eisen absorbirten Gase schon bei 100°C. frei zu werden beginnen, doch entwickeln sich bei dieser Temperatur nur etwa 10 p.C. der absorbirten Gase, die übrigen 90 p.C. entweichen erst bei stärkerer Erhitzung; bei dunkler Rothgluth sind bereits $\frac{2}{3}$ der gesammten Gasmenge frei geworden (Versuch 1); der letzte Theil entweicht dann erst bei einer Temperatur von gegen 1000° C. Freilich bleibt es hier noch fraglich und zweifelhaft, ob bei der höchsten Temperatur, welcher das Eisen bei meinen Versuchen ausgesetzt wurde, wirklich alle Gase aus demselben entwichen. Ferner zeigen der zweite und dritte Versuch, dass bei 100° C. vorzüglich nur der von dem Eisen absorbirte Wasserstoff frei wird, indem er resp. 94 und 92 p.C. der gesammten, bei 100° C. frei werdenden Gasmenge beträgt. Bei der Rothgluth werden auch schon die anderen Gase, vorzüglich Kohlensäure, reichlich entwickelt; das Kohlenoxyd und der Stickstoff treten erst bei den höchsten Temperaturen auf.

Was die Zusammensetzung des Gases anbetrifft, so scheint der Wasserstoffgehalt bei den Versuchen ziemlich gleich gewesen zu sein, wie folgende Zusammenstellung der gefundenen Resultate zeigt:

	Volumina der einzelnen Gase in Procenten der ganzen Gasmenge			
Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlensäure	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesammtmenge	97,7	23,0	21,2	20,6 Volumina
Dicke der Schicht	0,08	0,125	0,14	0,27 Mm.

Wesentlich verschieden sind bei den Versuchen der Gehalt an Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure; doch muss bemerkt werden, dass die zwei von Herrn Klein mir zugesandten Proben unter sich sehr wohl stimmen, ebenso die

beiden von mir erhaltenen Proben. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Stromstärke, bei welcher das Eisen reducirt wurde, einen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des absorbirten Gases ausübt, denn darin vorzüglich unterscheiden sich die Gewinnungsweisen des Eisens des Herrn Klein von der meinigen; ich habe jedoch die Frage in dieser Richtung nicht weiter verfolgt.

Wenn in der Zusammensetzung die absorbirten Gase nicht sehr stark von einander variiren, so zeigt sich hingegen die Menge des absorbirten Gases bei verschiedenen Versuchen sehr veränderlich und zwar scheint sie in naher Beziehung zu der Dicke der reducirten Eisenschicht zu stehen, wie obige Zusammenstellung der Resultate zeigt, so dass mit zunehmender Dicke der Eisenschicht das Volumen des absorbirten Gases abnimmt (das Volumen des Gases immer auf das des Eisens bezogen). Dieser Umstand deutet darauf hin, dass es vorzüglich die ersten reducirten Eisenschichten sind, die das Gas in grösster Menge enthalten. Um mich von dieser Thatsache zu überzeugen, verfuhr ich auf folgende Art:

5) Die Oberfläche einer versilberten Kupferplatte wurde der Länge nach von oben nach unten durch einen eingeschnittenen Strich in zwei gleiche Theile getheilt, und eine von den so erhaltenen Hälften durch einen zweiten Strich nochmals in zwei gleiche Theile. Es wurde nun das Eisen erst auf der ganzen Platte reducirt, dann, nachdem sich eine Schicht desselben niedergeschlagen hatte, die erste Hälfte mit einem isolirenden Firnisse bedeckt und mit der Reduction des Eisens auf der zweiten Hälfte fortgefahren. Nach einiger Zeit wurde dann der eine Theil dieser letzten Hälfte gleichfalls isolirt, so dass nun die Reduction des Eisens nur auf dem letzten Viertel erfolgte. Es wurde alsdann, nach beendigter Reduction, der Firniss mit Alkohol abgewaschen und die Eisenplatte nach den gezogenen Linien in drei Theile zerbrochen. Auf diese Weise erhielt ich nun drei Proben reducirten Eisens von verschiedener Dicke, die bei gleichen Bedingungen gewonnen waren. Diese drei Proben wurden nun gesondert ausgeglüht. Die Untersuchung des Gases dieser drei Proben ergab folgende Resultate:

	1.	2.	3.
Gesamtmenge der Gase in C.C.	9,27	6,65	5,14
Gewicht des untersuchten Eisens in Grm.	0,3887	0,5325	0,6127
Volumen des Eisens in C.C.	0,0505	0,0692	0,0796
1 Vol. Eisen absorbirt Gasvolumina	185,4	96,4	64,3
1 Quadratcentimeter der Platten wog	0,0153	0,0375	0,0690
Flächeninhalt der Eisenproben in Q.-Cm.	25,4	14,2	8,8
100 Q.-Cm. Fläche absorbirt Gase in C.C.	36	47	59
Dicke der Eisenschicht in Mm.	0,020	0,048	0,090

Beim Zuwachs der Dicke von 0 bis 0,020 Mm. sind daher absorbiert 36 C.C., von 0,20 bis 0,048 Mm. 9 C.C., von 0,048 bis 0,090 Mm. 12 C.C. Bei einem Zuwachs von 0,01 Mm. absorbieren daher die verschiedenen Schichten folgende Gasvolumina:

1. Schicht 18 C.C.
2. " 4 "
3. " 3 "

Man sieht also, dass in der That mit zunehmender Dicke das Eisen die Gase in geringerer Menge absorbiert.

6) Es wurde eine ähnliche Platte benutzt, wie die im vorigen Versuche beschriebene, indessen mit dem Unterschiede, dass sie in vier Theile getheilt war, auf welchen das Eisen in verschiedener Dicke ablagerte. Auf dem letzten Theile der Platte, wo das Eisen die grösste Mächtigkeit hatte, zeigten sich bereits Blasenbildungen, von denen auf der dritten Platte noch keine Spur bemerklich war. Die Untersuchung der Gase ergab:

Gesamtmenge der Gase in C.C.	34,08	46,82	57,68	64,72
Gewicht des untersuchten Eisens in Grm.	1,5823	2,6650	4,4974	6,7926
Volumen des Eisens in C.C.	0,205	0,346	0,583	0,882
1 Vol. Eisen absorbiert Gasvol.	164,4	135,3	101,4	73,2
1 Q.-Cm. der Platte wog in Grm.	0,0176	0,0296	0,0594	0,1046
Flächeninhalt der Eisenprobe in Q.-Cm.	90	90	76	65
100 Q.-Cm. absorbieren an Gasen in C.C.	38	52	76	99
Dicke der Eisenschicht in Mm.	0,0228	0,0395	0,0771	0,1358

Mit Zuwachs der Dicke nimmt die Absorption zu:

von 0 bis 0,0228 = 0,0228	von 0 bis 38 = 38
" 0,0228 " 0,0385 = 0,0157	" 38 " 52 = 14
" 0,0385 " 0,0771 = 0,0386	" 52 " 76 = 24
" 0,0771 " 0,1358 = 0,0587	" 76 " 99 = 23

Daher nimmt für einen Zuwachs in der Dicke von 0,01 Mm. die absorbirte Gasmenge zu:

in der 1. Schicht um 17 C.C.
" " 2. " " 9 "
" " 3. " " 6 "
" " 4. " " 4 "

Die Ergebnisse dieses Versuchs stimmen mit denen des 5. sehr wohl überein und zeigen aufs Deutlichste, dass das Eisen mit zunehmender Dicke immer weniger und weniger Gase absorbiert.

Durch die stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten des Eisens wird wohl die Krümmung derselben

eim Reduciren, von der ich oben gesprochen habe, zu erklären sein, so wie auch der Umstand, dass bei einer gewissen Mächtigkeit der gefällten Schicht die Blasenbildung unvermeidlich auftritt.

7) Ich habe noch einen Versuch gemacht über das Rosten des galvanisch niedergeschlagenen und dann geglühten Eisens, der zu einem interessanten Resultate geführt hat. Ich benutzte dazu die 2. Probe des von Herrn Klein mir zugesandten Eisens. Nachdem dasselbe bei einem früher beschriebenen Versuche durch heftiges Glühen alle Gase verloren hatte, wurde es vier Tage unter Wasser gehalten. In dieser Zeit hatte sich eine grosse Menge Rost gebildet. Das Eisen wurde darauf sorgfältig abgetrocknet und der Rost, so viel es sich thun liess, abgeschabt. Das so gereinigte Eisen wurde alsdann in die Porcellanröhre des Sprengel'schen Aspirators gebracht und über Kohlenfeuer geglüht. Schon bei der Rothgluth begann eine Gasabscheidung, die mit steigender Temperatur wuchs. Die Analyse der Gase ergab folgende Zusammensetzung:

	Vol.	p.C.
Wasserstoff	2,54	66,5
Stickstoff	0,06	1,5
Kohlenoxyd	0,02	0,5
Kohlensäure	0,53	13,9
Wasserdampf	0,67	17,6
	<hr/>	
	3,82	

Der sehr bedeutende Gehalt an Wasserdampf rührt hier wohl gewiss von nachgebliebenem Roste her, dessen Sauerstoff einen Theil des freiwerdenden Wasserstoffs bei der hohen Temperatur zu Wasser verbrannte. Berechnet man unter dieser Voraussetzung die Menge des freien Wasserstoffs, so hat man folgende Zusammensetzung des absorbirten Gases:

	Vol.	p.C.
Wasserstoff	3,21	84,0
Stickstoff	0,06	1,5
Kohlenoxyd	0,02	0,5
Kohlensäure	0,53	13,9
	<hr/>	
	3,82	99,9

Es folgt hieraus, dass das Eisen beim Liegen unter Wasser 3,8 Volumina Gase aufgenommen hatte, die vorwiegend aus Wasserstoff bestehen. Es hat demnach das galvanisch reducirte Eisen die Eigenschaft, Wasser zu zerlegen und den Wasserstoff hierbei zu absorbiren.

8) Um mich zu überzeugen, wie weit die Gasabsorption eine allgemeine, die galvanische Reduction der Metalle begleitende Erscheinung sei, fällte ich Kupfer aus einer Kupfer-

vitriollösung und bestimmte das Volumen und die Zusammensetzung der in demselben eingeschlossenen Gase. Das Kupfer resultirte aus der Lösung in feinkörniger Platte und hatte grosse Brüchigkeit, die es auch nach dem Ausglühen behielt. Bei der Analyse der Gase fand sich:

	Vol.	p.C.
Wasserstoff	3,40	77,3
Stickstoff	—	—
Kohlenoxyd	0,37	8,4
Kohlensäure	0,49	11,1
Wasser	0,14	3,2
	<u>4,40</u>	<u>100,0</u>

Man sieht demnach, dass auch Kupfer, während es reducirt wird, Gase in sich aufnimmt, die überwiegend Wasserstoff enthalten.

Die Untersuchungen haben somit zu folgenden Resultaten geführt:

1) Durch galvanische Ströme reducirtes Eisen und Kupfer enthalten Gase, vorzüglich Wasserstoff.

2) Das Volumen der vom Eisen absorbirten Gase schwankt in sehr weiten Grenzen, doch ist das Eisen befähigt, zuweilen sehr bedeutende Mengen an Gas aufzunehmen: bei meinen Versuchen bis 185 eigene Volumina.

3) Die Absorption der Gase findet vorzüglich in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt.

4) Beim Erwärmen des reducirten Eisens beginnt die Gasausscheidung bei Temperaturen unter 100°; bei dieser Temperatur entweicht jedoch vorzüglich nur Wasserstoff.

5) Ausgeglühtes, galvanisch reducirtes Eisen oxydirt im Wasser, zum Theil wenigstens auf Kosten des Sauerstoffs desselben, indem es das Wasser zerlegt und den frei werdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbirt.

Mit diesem 108. Bande schliesst der 36. Jahrgang des Journals für praktische Chemie, welches von Otto Linné Erdmann im Jahre 1834 gegründet wurde und von ihm bis zu seinem Tode ununterbrochen fortgeführt worden ist.

Blicken wir zurück auf das Leben und Wirken dieses hochbegabten edlen Mannes, an welchem die Wissenschaft einen emsigen Forscher und Förderer, — seine zahlreichen Schüler einen ausgezeichneten, allverehrten Lehrer und treuen Berater, — die Universität eine hervorragende Celebrität, — Leipzig einen allgemein hochgeschätzten, verdienstvollen Bürger, — seine Freunde einen hochherzigen edlen Menschen, — seine Familie ein geliebtes theures Haupt, — und an dem ich selbst einen vorzüglichen Collegen und lieben Freund verloren habe.

Otto Linné Erdmann wurde am 11. April 1804 zu Dresden geboren. Sein Vater, der Arzt und Amtsphysikus Carl Gottfried Erdmann, welchem Sachsen die Einführung der Schutzpockenimpfung verdankt, war ein grosser Freund der Naturwissenschaften, besonders der Botanik und wusste früh in dem Sohne die gleiche Neigung zu wecken. Der junge Namensvetter des berühmten schwedischen Botanikers beschäftigte sich daher während seiner Schulzeit eifrig mit Sammeln und Bestimmen der Pflanzen. Als er in seinem dreizehnten Jahre den Unterricht im Gymnasium mit der Lehre in einer Apotheke vertauschte, wandte er sich mit grosser Liebe der Chemie zu und experimentirte nach eigenem Gutdünken. Seinem Principale missfiel dies in hohem Maasse, und da Erdmann durch das anhaltende Stehen in der Apotheke sich ein Fussleiden zugezogen hatte, so verliess er nach zwei Jahren die Stellung, um sich von Neuem den Gymnasialstudien zu widmen und durch Privatunterricht für das Studium der Medicin vorzubereiten. Er begann dasselbe 1820

auf der bis vor einigen Jahren zu Dresden bestandenen medicinisch-chirurgischen Akademie und setzte es 1822 auf der Universität Leipzig fort, wo er bereits im folgenden Jahre das Baccalaureatexamen glänzend bestand. Während dieser Zeit wurde in ihm, durch die anregenden Vorträge, welche der damalige Professor der Physik, Gilbert, über Chemie hielt, die alte Neigung zu dieser Wissenschaft mit doppelter Stärke wieder erweckt, so dass er, als Gilbert 1824 starb, den Entschluss fasste, sich fortan ausschliesslich der Chemie zu widmen. Noch in demselben Jahre promovirte er; im folgenden habilitirte er sich und eröffnete seine Vorlesungen, die sich grosser Theilnahme der Studirenden zu erfreuen hatten. Im Jahre 1826 erlitt diese Thätigkeit eine Unterbrechung, indem äussere Verhältnisse ihn nöthigten, die Universität zu verlassen und die technische Leitung einer Nickelhütte am Harze zu übernehmen, doch gab er diese Stellung schon nach einem Jahre auf, um seine Docententhätigkeit in Leipzig wieder aufzunehmen.

Von diesem Moment an bis zu seinem Tode blieb seine Laufbahn mit der sächsischen Universität innig verbunden und mehrere ehrenvolle Vocationen an andere Universitäten vermochten später nicht ihn Leipzig zu entziehen. Im Jahre 1827 wurde der erst 23jährige junge Mann ausserordentlicher Professor und drei Jahre darauf wurde ihm die neu geschaffene Professur für technische Chemie übertragen, welche er fast 40 Jahre inne hatte. Nur noch einmal unterbrach er seine Thätigkeit als akademischer Lehrer; im Jahre 1836 machte er eine längere wissenschaftliche Reise. Giessen, der Mittelpunkt des damaligen chemischen Lebens in Deutschland, und Paris waren die Orte, an denen er länger verweilte.

Inzwischen hatte sich das sächsische Cultusministerium überzeugt, dass die Errichtung eines neuen, allen Anforderungen der sich rasch entwickelnden Chemie entsprechenden Laboratoriums eine Nothwendigkeit sei und gab Erdmann nach seiner Rückkehr den Auftrag, den Plan hierzu zu entwerfen. Unter seiner Leitung wurde das Laboratorium in dem 1842 zu diesem Zwecke erbauten Friedericianum eingerichtet und erregte nach seiner Vollendung allgemeine Be-

wunderung. Das neue Institut war damals in jeder Beziehung musterhaft, und obgleich sich jetzt die Anforderungen so enorm gesteigert haben, so entspricht es, nachdem von Erdmann selbst fortwährend dem jeweiligen Stande der Wissenschaft entsprechende zeitgemässe Aenderungen getroffen wurden, noch vollkommen den heutigen Bedürfnissen. In diesem Laboratorium hat Erdmann mit Ausnahme seiner ersten Untersuchungen die grosse Zahl von Arbeiten ausgeführt, welche ihm für immer eine ehrenvolle Stellung in der Wissenschaft sichern.

Seine Laufbahn als chemischer Forscher eröffnete er mit einer Untersuchung, welche seiner kurzen technischen Thätigkeit in Hasselrode ihren Ursprung verdankt. Die Aufgabe, Nickel zu gewinnen und zu reinigen, hatte ihn an jenem Ort praktisch beschäftigt; nach Leipzig als Docent zurückgekehrt, bildet dasselbe Thema den Gegenstand seiner ersten Abhandlung, welche die Veranlassung zu seiner Ernennung zum ausserordentlichen Professor wurde. — Der interessanten Frage, ob durch Magnete eben so wie durch den elektrischen Strom chemische Zersetzungen bewirkt werden können, ist seine zweite Arbeit gewidmet; er zeigte in einer ausführlichen Mittheilung, dass die älteren Versuche, welche für die chemische Wirkung der Magnete angeführt wurden, auf Täuschungen beruhen, dass unter den Umständen, unter denen sie an gestellt waren, keine Reaction auftritt. — Eine Reihe von Untersuchungen schliesst sich diesen ersten Publicationen an, welche dem Gebiete der unorganischen Chemie angehören und meist analytische Fragen betreffen oder im Zusammenhang mit der Mineralogie und Technologie stehen. Durch dieselben hat Erdmann die Chemie mit genauen Analysen einer grossen Anzahl von Erzen, Mineralien und Hüttenproducten bereichert. Die erhaltenen Resultate hier einzeln aufzuzählen, würde viel zu weit führen; auch von seinen späteren diesen Theil der Chemie betreffenden Untersuchungen sollen hier nur einige hervorgehoben werden.

Eine zweite und dritte Abhandlung über die Verbindungen des Nickels sind aus Erdmann's frühesten Thätigkeit hier anzuführen. Diesen reiht sich dem Gegenstand nach

seine letzte Arbeit (1866) an, der wir die Kenntniss eigenthümlicher Doppelsalze von salpetrigsaurem Nickel- und Kobaltoxydul mit anderen salpetrigsauren Salzen verdanken. Das Studium desselben Metalls, welches den Gegenstand Erdmann's erster Abhandlung ausmächt und den Grundstein zu seiner akademischen Laufbahn legte, bildet also auch den Schlussstein seiner wissenschaftlichen Thätigkeit.

Erdmann's bedeutendste Leistungen gehören aber zwei anderen Gebieten der Chemie an; erstens betreffen sie die Untersuchung organischer Verbindungen und zweitens die Bestimmung der Atomgewichte.

Ueberblicken wir seine Arbeiten über organische Körper, so treten uns in erster Linie die über Indigo entgegen. Angeregt durch die klassischen Untersuchungen Liebig's und Wöhler's über Harnsäure, unternahm Erdmann die Aufgabe, jenen Farbstoff in derselben gründlichen Weise experimentell zu studiren. Diese Aufgabe hat er, wie seine drei grossen Abhandlungen beweisen, aufs Vollkommenste gelöst. Indem er das Verhalten von Indigblau gegen Chlor und Brom untersuchte, entdeckte er zuerst Verbindungen, die sich vom Isatin, also von demjenigen Körper aus der Indigogruppe herleiten, welcher den Ausgangspunkt aller späteren Untersuchungen dieses Farbstoffs bildet. Nachdem er eine ganze Reihe gechlorter und gebromter Derivate des Isatins, der Isatinsäure und des Isatyds dargestellt hatte, gelang es ihm, gleichzeitig mit Laurent, diese Körper selbst zu erhalten. Ihm gebührt unbedingt das Verdienst, durch seine Arbeiten den Anstoss zu allen späteren Entdeckungen auf diesem Gebiete gegeben zu haben.

In seinen ersten Abhandlungen gelangte Erdmann, in Folge des damals noch zu hoch angenommenen Atomgewichts des Kohlenstoffs und des Umstandes, dass er bei der Analyse den Sauerstoff nicht aus dem Kaliapparat vor dem Wägen verdrängte, nicht vom Anfang an zu den richtigen Formeln für die von ihm untersuchten Verbindungen. In hohem Maasse ist es aber anzuerkennen, dass er Laurent, welcher auf den Fehler seiner Formeln aufmerksam machte, sogleich beistimmte und durch neue Analysen seine älteren Angaben berichtigen half.

Dieselben Untersuchungen führten ihn auch zur Entdeckung des Chloranils und der Chloranilsäure; ihm verdanken wir daher die Auffindung derjenigen Verbindungen, welche in der Folge den Ausgangspunkt für die zu den Chinonen gehörenden Körper bildeten und die es möglich machten, die Constitution dieser Classe aufzuklären.

Dieser grössten Arbeit Erdmann's auf dem Gebiete der organischen Chemie reihen sich viele kleinere an, unter denen die über Euxanthinsäure, Hämatoxylin und Mellithsäure hervorzuheben sind. Seine Untersuchungen über die Letztere lehrten die erste und bis vor Kurzem einzige bekannte vierbasische organische Säure, die Pyromellithsäure, kennen.

Die auf Erdmann's Reise im Jahre 1836 angeknüpfte Bekanntschaft mit Marchand, welcher 1843 Professor in Halle geworden war, trug für die Chemie die schönsten Früchte, die wir jetzt ins Auge fassen wollen.

Zu den wichtigsten aber auch den mühsamsten Aufgaben der Chemie gehören, seitdem Dalton seine Atomtheorie entwickelt hat, die Bestimmungen der relativen Atomzahlen. Dem erfolgreichen Streben, diese Fundamentalwerthe unserer Wissenschaft mit grösster Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit festzustellen, verdanken die Arbeiten von Erdmann und Marchand ihre grosse Bedeutung. Es genügt anzuführen, dass wir alle die Zahlen, zu denen sie gelangten, noch heute benutzen, dass sie durch alle späteren Bestimmungen ohne Ausnahme bestätigt wurden, um ihren Werth zu charakterisiren.

Dumas und Stas hatten im Jahre 1841 gefunden, dass das bis dahin zu 76,43 angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffs falsch ist, und aus ihren Versuchen die Zahl 75 hergeleitet. Berzelius adoptirte diese Aenderung nicht, sondern suchte durch neue Analysen die alte Annahme zu retten. Veranlasst durch diesen Streit und durch die grosse Wichtigkeit, welche seine Entscheidung besass, unternahmen es Erdmann und Marchand die Angaben der französischen Chemiker zu prüfen und zwar begannen sie ihre Untersuchung nicht ohne Zweifel an der Richtigkeit der neuen Zahl. Eine äusserst gewissenhafte und gründliche Wiederholung der Ver-

suche von Dumas und Stas führte sie jedoch zu demselben Resultate, zu dem diese gelangt waren.

Durch Vergleichung der bei dieser Untersuchung gemachten Erfahrungen, mit den Grundlagen, aus welchen die bei weitem grösste Mehrzahl der damals allgemein angenommenen Atomgewichtszahlen berechnet ist, kamen sie zur Ueberzeugung von der Nothwendigkeit einer gründlichen Revision aller Atomgewichte der einfachen Körper. Dieser Arbeit widmeten sie sich mit dem grössten Fleiss, bis der Tod Marchand's (1850) dem gemeinsamen Streben ein Ende setzte.

Gleichzeitig mit Dumas fanden sie für das Verhältniss der Atomgewichte von Wasserstoff zu Sauerstoff die Zahlen 1 zu 8 und für Calcium $\text{Ca} = 250$ ($\text{O} = 100$). Dann bestimmten sie die Atomgewichte von Kupfer, Quecksilber, Schwefel und Eisen, die vorher gleichfalls unrichtig bestimmt waren. Nicht ohne Kampf verliefen diese Untersuchungen. Berzelius sträubte sich die neuen Zahlen anzunehmen, weil sie mit seinen älteren Analysen nicht in Uebereinstimmung standen und für das von ihm heftig bekämpfte Proust'sche Gesetz neue Stützen lieferten; er sprach sich daher unbedingt gegen die von Erdmann und Marchand erhaltenen Zahlen aus. Diese sahen sich deshalb zu einer Erwiderung veranlasst, worin sie die Unhaltbarkeit der Einwürfe des berühmten schwedischen Chemikers darlegten. Für den unparteiisch Prüfenden bedurfte es aber derselben nicht, und es gelangten Erdmann und Marchand's Zahlen rasch zu allgemeiner Anerkennung.

An Erdmann's experimentelle Arbeiten reiht sich seine Thätigkeit als chemischer Schriftsteller an. Im Jahre 1828 veröffentlichte er sein *Lehrbuch der Chemie*, welches mit grossem Beifall aufgenommen wurde und bis 1851 vier Auflagen erlebte. Kurz darauf gründete er ein Journal für technische und ökonomische Chemie (18 Bände), dem sich 1834 das Journal für praktische Chemie anschloss, welches er anfangs allein, dann in Verbindung mit den Halle'schen Professoren, erst mit Schweigger-Seidel später mit Marchand herausgab, und seit 1853 in Gemeinschaft mit Werther in Königsberg redigirte. Seine Kenntnisse in der Technologie ver-

wandte er zur Abfassung eines Grundrisses der Waarenkunde, welcher zuerst im Jahre 1834 erschien und von dem 1868 die sechste Auflage herauskam, was aufs Klarste die grosse Brauchbarkeit des Werkes beweist. — Besondere Erwähnung verdient noch eine im Jahre 1861 von ihm herausgegebene lichtvolle kleine Schrift „*Ueber das Studium der Chemie*“, dazu bestimmt, angehende junge Chemiker anzuregen, und denselben beim Beginn ihrer praktischen Studien als Führer zu dienen.

Um das Studium der Chemie hat sich Erdmann überhaupt während seiner langen Thätigkeit in hohem Maasse verdient gemacht; er wusste sich als Docent den allgemeinsten Beifall zu erringen. Sein Vortrag war klar, musterhaft elegant und durch gut gewählte und vortrefflich ausgeführte Experimente unterstützt. In seltner Weise besass er das Talent, auch ein Laienpublikum für die Ergebnisse seiner Wissenschaft zu interessiren, wie die von ihm mehrfach gehaltenen, stets von einem zahlreichen gewählten Publikum besuchten, im Andenken der gebildeten Leipziger wohl bewahrten Vorlesungen über seine Wissenschaft beweisen. Nicht minder erfolgreich wirkte er als Leiter des Laboratoriums; die ihn auszeichnende Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit bei den praktischen Arbeiten verstand er auch auf seine Schüler zu übertragen, welche mit Recht besonders als Analytiker geschätzt und gesucht wurden und von denen Viele hervorragende Stellungen im wissenschaftlichen und technischen Leben einnehmen, so Knop und König in Leipzig, Wunder in Chemnitz, Rudolf Wagner in Würzburg, Ritthausen in Bonn, Hugo Müller in London, Emil Schmidt in Lüttich u. a. m.

Hier darf auch nicht unerwähnt bleiben, dass Erdmann Gerhardt's erster Lehrer war. In dem jungen Manne, welcher im Erdmann'schen Hause als Pensionär lebend, die Handelsschule in Leipzig besuchte, weckte er das Interesse für unsere Wissenschaft und stand ihm auch in persönlichen Angelegenheiten als treuer väterlicher Freund und Rathgeber zur Seite.

Wie er seine Stellung als Lehrer aufs Vollkommenste ausfüllte, so auch die Ehrenstellen, welche die Universität

wiederholt ihm übertrug. Unter den schwierigen Verhältnissen der Jahre 1848 und 1849 gelang es ihm, als Rector magnificus sich im Ansehen zu erhalten und Vertrauen zu erwerben. Achtung und Liebe erntete er auch, als er noch zweimal dieses schwierige Amt verwaltete, zu dem ihn ebenso seine Charakterfestigkeit und Energie, wie seine Lebenswürdigkeit und seine wohlthuende Erscheinung befähigten.

Bei einem Manne von Erdmann's Vielseitigkeit und grosser Bildung darf ich nicht schliessen, ohne einen Blick auf seine Stellung im Leben und in der Gesellschaft zu werfen.

An allen Interessen seines Vaterlandes und der Stadt Leipzig nahm er den wärmsten Antheil und deshalb nahm er auch 1835 die Wahl in das Directorium der Leipzig-Dresdner-Eisenbahn-Gesellschaft an, für welche er bis ans Ende seines Lebens, zuletzt als Vorsitzender aufs Erfolgreichste thätig gewesen ist. Auch diese Stellung bot ihm Gelegenheit, seine chemischen Kenntnisse nutzbringend anzuwenden.

Die Leipzig-Dresdner-Eisenbahn, die erste grössere Locomotiveisenbahn in Deutschland, hatte wiederholt aber vergeblich versucht, an Stelle englischer Kokes, die nur einen geringen Rückstand liessen, sächsische anzuwenden. Alle Bemühungen scheiterten an dem grossen Gehalt der sächsischen Kohlen an erdigen Bestandtheilen und an dem Uebelstande, dass sie meist Schwefelkies beigemengt enthielten. Erdmann zeigte, dass sie brauchbar gemacht werden können, wenn man vor der Verkokung eine ihrem Aschengehalt angemessene Menge Kalkhydrat zusetzt. Der erhaltene Koke liefert eine Asche, welche in der Hitze des Feuerraums schmilzt und abtropft. Zugleich wurde durch den Kalk der Schwefelgehalt unschädlich gemacht.

Seiner Vielseitigkeit, seiner Arbeitskraft und seinem humanen Charakter verdankt er ferner seine Wahl als Vorstand des Ausschusses der Leipziger Lebensversicherungsgesellschaft, seine Stellung als Vorsitzender der Gesellschaft Harmonie und des Leipziger Kunstvereins. Er war Alt- und Ehrenmeister der Freimaurerloge Apollo und stellvertretender Landesgrossmeister. In allen diesen Stellen wusste er sich

allgemeine Anerkennung zu erringen. Er besass in seltenem Maasse das Talent Gegensätze auszugleichen, schroff gegenüber stehende Parteien zu versöhnen. — Grossen Dank ist ihm das Kunstleben Leipzig's schuldig. Seine Wirksamkeit in dem Kunstverein war eine höchst segensreiche, sowohl bei der Behandlung geschäftlicher Gegenstände, als auch bei rein künstlerischen Fragen. Er selbst hat wiederholt die Kunst betreffende Vorträge gehalten, von denen einzelne, wie der „über den Begriff des Stils“, in der Europa abgedruckt wurden. Letzterem Blatt sandte er überhaupt zuweilen kleine Kunst und wissenschaftliche Gegenstände behandelnde Aufsätze zu. — Als Kirchenvorstand in St. Nicolai hatte er Gelegenheit, für den kirchlichen Fortschritt zu wirken. — Auch am politischen Leben hatte er sich betheiligt, schon 1837 vertrat er die Universität in der Ständeversammlung. Nie scheute er sich seine Meinung offen zu vertreten; er gehörte zu den Leipziger Professoren, welche den Beust'schen Verfassungsbruch nicht mit Zweckmässigkeitsgründen entschuldigten und sich der Wahl zum reactivirten Landtag enthielten.

Seine Verdienste um die Wissenschaft und um die Interessen des praktischen Lebens fanden verdiente Anerkennung durch Ernennungen zum Mitglied und Ehrenmitglied seitens der meisten deutschen und vieler ausländischer gelehrten Gesellschaften, so wie von der Grossherzogl. Badischen Regierung durch Verleihung des Ritterkreuzes zum Zähringer Löwen, von Seite der Königl. Sächsischen Krone durch Verleihung des Ritterkreuzes zum Albrechtsorden und des Charakters eines Geheimen Hofraths.

Erdmann's universelle Bildung und sein feiner Sinn für Kunst und Poesie machten ihn zu einem vortrefflichen Gesellschafter. Wer ihn näher kennen gelernt, wird mit Freude sich des Mannes erinnern, der es verstand, ein vielseitiges Wissen mit einer ungewöhnlichen Liebenswürdigkeit zu vereinen. — Erdmann lebte in glücklichster Ehe mit Clara Jungnickel aus Dresden, welche ihm am 12. December 1863 durch den Tod entrissen ward. Vier erwachsene Kinder, drei Söhne und eine Tochter, sowie 10 Enkel verehren in ihm den liebevollsten, treuesten und wohlwollendsten Vater

und Grossvater, dessen wahrhaft zärtliche Liebe zu ihnen sie dankbar im Herzen tragen als beste Mitgabe für ihr Leben, deren Glück er begründete und bis zum Brechen der Augen förderte mit allen seinen reichen Kräften.

Erdmann hat sich im Allgemeinen einer vortrefflichen Gesundheit zu erfreuen gehabt. Nur hielten ihn zeitweise rheumatische Schmerzen (Reste einer Kniegelenkentzündung) ans Zimmer gefesselt. — Als er im Sommer 1868 Karlsbad besuchte, erkrankte er daselbst nach kurzem Aufenthalte an Herzbeutel-Entzündung so heftig, dass er, schleunigst nach Leipzig zurückgekehrt, den Aerzten wenig Hoffnung auf Genesung übrig liess. Ganz unerwartet schnell trat aber Besserung ein, so dass er im folgenden Winter sich seinen Berufsgeschäften wieder unterziehen konnte, und im darauf folgenden Frühjahr vollkommen hergestellt schien.

Leider war diese Hoffnung nur von kurzer Dauer, denn schon im Juli 1869 trat die Krankheit mit erneuter Heftigkeit auf, und bald war alle Aussicht auf Wiederherstellung geschwunden. — Am 9. October wurde Erdmann, 65 $\frac{1}{2}$ Jahr alt, von seinen Leiden durch den Tod erlöst.

Wenige Tage vor seinem Ende sprach er gegen mich den Wunsch aus, dass ich an seiner Statt für die Vollendung des Jahrgangs 1869 dieses Journals Sorge tragen möge. Ich habe diese Aufgabe als Vermächtniss übernommen, und unterstützt von Herrn Dr. König hierselbst, im Geiste Erdmann's auszuführen mich bestrebt. — Da Erdmann wenige Monate früher, gleich nach Werther's Tode, mir den Antrag gemacht hatte, an des Letzteren Stelle in die Redaction einzutreten, so glaube ich in seinem Sinne gehandelt zu haben, als ich mich später entschloss, die Herausgabe und Redaction des Journals für praktische Chemie vom Jahre 1870 an selbständig weiter zu führen.

H. Kolbe.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1869.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND CVI—CVIII.

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu

A.

- Absorption* des Lichts durch Sanguinarinlösung (Naschold) **106**, 407.
Absorptionsspectrum der Luteinlösungen (Thudichum) **106**, 414.
Acetamid aus Blausäure und Essigsäure (Gautier) **107**, 249.
Acetylnbenzol, Bildung dess. beim Erhitzen verschiedener Kohlenwasserstoffe (Berthelot) **108**, 192; — aus gechlortem Methylbenzol und alkoholischem Kali (Friedel) **108**, 100.
Aceton zur Darstellung des Mesitylens (Fittig, Brückner u. Storer) **106**, 36; aus Propylen mittelst Chromsäure (Berthelot) **107**, 186.
Acetonitril, :: Essigsäure (Gautier) **107**, 249.
Acetonsäure, Identität mit Oxyisobuttersäure und Dimethoxalsäure (Morkownikoff) **106**, 123.
Acetoquecksilberoxynaphtyl, Darst. dess. (Otto u. Möries) **106**, 179.
Acetylchlorid, Darstellung mittelst Phosphorsäureanhydrid (Friedel) **107**, 506.
Acetylderivate des Inulins (Ferrouillat u. Savigny) **107**, 434.
Acetylen, Aethylen und Benzol zur Synthese des Styrolens (Berthelot) **107**, 175; Bildung dess. mittelst äthylendisulfonsauren Natrons und Kalihydrat (v. Dems.) **108**, 255; Chloride dess. und Synthese des Julin'schen Chlorkohlenstoffs (Berthelot u. Jungfleisch) **108**, 101; :: Chromsäure (Berthelot) **107**, 187; Synthese der Essigsäure aus dems. (v. Dems.) **108**, 127; über die Homologen dess. (Friedel) **108**, 99; Bildung dess. mittelst Kalihydrats und isäthionsauren Kalis (Berthelot) **108**, 255; Vereinigung mit freiem Stickstoff (v. Dems.) **107**, 272; aus Sumpfgas (v. Dems.) **107**, 170.
Acetylenchlorid, Darst. dess. (Berthelot u. Jungfleisch) **108**, 102.
Acetylendichlorid (v. Dems.) **108**, 102 u. 127.
Acetylenkalium, Darstellung dess. (Berthelot) **107**, 276.
Acetylen Schwefelsäure, Synthese des Phenols mit ders. (v. Dems.) **107**, 189; Verhalten ihrer Salze zu Kalihydrat (v. Dems.) **108**, 255.
Acetylen sulfosäure s. Acetylen Schwefelsäure.
Acetylen tetrachlorid (Berthelot u. Jungfleisch) **108**, 103; :: alkoholischer Kalilauge (Berthelot) **108**, 127.
Acetyl-Rohrzucker, :: Rhamnetinbleioxyd (Schützenberger) **107**, 437.

- Acetyl-Traubenzucker* zur Synthese von Saligenin-Glykosid (Schützenberger) 107, 437.
- Aconitsäure*, Constitution ders. (Rochleder) 106, 305.
- Adular*, :: schmelzendem phosphorsauren Natron (Rose) 108, 209.
- Aepfelsäure* aus Asparaginsäure (Ritthausen) 107, 228; Bildung von Doppelsalzen ders. (Fleury) 107, 319; optisch inactive, in den Blättern von *Fraxinus excelsior* L. (Gintl) 106, 499.
- Aequivalent* des Aluminiums (Isnard) 106, 254; des Berylliums (Klatzo) 106, 235; des Didymoxyds (Zschiesche) 107, 76; System der Elemente nach ihren Aequiv. u. chemischen Functionen (Mendeleeff) 106, 251; des Lanthans (Zschiesche) 107, 72; des Niobes (Rammelsberg) 108, 79; Symbole u. Aequiv. für die unzerlegten Körper (Redaction des Journals) 107, 1; des Tantals (Rammelsberg) 107, 337.
- Aeschynit*, Analyse und Krystallform dess. (Hermann) 107, 152 u. 153.
- Aescigenin*, Formel dess. (Rochleder) 106, 306.
- Aescioxalsäure* (v. Dema.) 106, 298.
- Aescorkein* (v. Dema.) 106, 298.
- Aesculetin*, Derivat des Orcins (v. Dema.) 106, 295 u. 297.
- Aesculetinsäure*, Constitution ders. (v. Dema.) 106, 298.
- Aescylalkohol*, Derivat des Benzols (v. Dema.) 106, 295; Catechin, des Phloroglucid dess. (v. Dema.) 106, 307.
- Aescylsäure* [Protocatechusäure], Derivat des Benzols (v. Dema.) 106, 296 u. 300; aus Fuscophlobaphen (v. Dema.) 107, 394; Vorkommen in Pflanzenstoffen (v. Dema.) 106, 296.
- Aescylsäure-Aldehyd*, Derivat des Benzols (v. Dema.) 106, 296; Vorkommen in Pflanzenstoffen (v. Dema.) 106, 296.
- Aethenyldiphenyldiamin*, mit ihm isomer. Körper als Entschwefelungsproduct des Thiobenzamids (Hofmann) 108, 299 u. 302.
- Aether* [Aethyloxyd], äthylmethoxalsaurer (Frankland u. Duppa) 106, 422; ameisensaurer, :: Natrium (Wanklyn) 106, 221; amyliäthylhydroxalsaurer (Frankland u. Duppa) 106, 423; äthylmethoxalsaurer (v. Dema.) 106, 422; amylihydroxalsaurer (v. Dema.) 106, 422; ameisensaurer (Wanklyn) 106, 221; buttersaurer, :: Natrium (v. Dema.) 106, 220; gechlorter, zur Synthese von Alkoholen (Lieben) 106, 10; Constitution dess. (v. Dema.) 106, 96; diäthoxalsaurer (Frankland u. Duppa) 106, 419; diamyloxalsaurer (v. Dema.) 106, 423; :: Eisenchlorid (Kachler) 107, 315; essigsaurer s. Essigäther: — zur Bestimmung des Fettes in der Wolle (Märcker u. Schulze) 108, 194; oxalsaurer s. Oxaläther; :: Palladium-Wasserstoff (Böttger) 107, 42; para-dichlorbenzoësaurer, Bildung dess. (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 276; selenxanthogensaurer (Rathke) 108, 333; valeriansaurer, :: Natrium (Wanklyn) 106, 220; 107, 106; zinkäthyldiäthoxalsaurer (Frankland u. Duppa) 106, 420; s. a. Aetherarten.
- Aetherarten*: Aethoxychloräther (Lieben) 106, 21; Aethyläthoxy-

äther (v. Dems.) 106, 29; Aethylchloräther (v. Dems.) 106, 17, 28 u. 102; Aethyleisenchlorür (Kachler) 107, 315; halbgeschwefeltes Aethylurethan (Hofmann) 107, 302; Allophansäureäther (Wilm u. Wischin) 106, 50; diäthoxalsaurer Amyläther (Frankland u. Duppa) 106, 420; diamyloxalsaurer Amyläther (v. Dens.) 106, 424; Benzoësäure-Styroläther (Berthelot) 107, 176; Biäthoxyläther (Lieben) 106, 23 u. 95; Biäthyläther (v. Dems.) 106, 95 u. 112; Bichloräther (Stein) 106, 11; (Lieben) 106, 94; Carbaminsäureäther (Kolbe) 106, 50; Carbanilidsäureäther (Wilm u. Wischin) 106, 50; Essigsäure-Capryläther (de Clermont) 106, 185; Essigsäure-Styroläther (Berthelot) 107, 176; des Isopropylalkohols (Silva) 108, 104; Kieselsäureäther (Friedel u. Ladenburg) 106, 181; Kohlensäurephenyläther (Wilm u. Wischin) 106, 49; Mesitylensäureäthyläther (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 37; Methoxychloräther (Lieben) 106, 30; Methylchloräther (v. Dems.) 106, 108; diäthoxalsaures Methoxyd (Frankland u. Duppa) 106, 421; Naphtoläthyläther (Schäffer) 106, 458; Naphtolphosphorsäureäther (v. Dems.) 106, 460; :: Natrium (Wanklyn) 106, 220; :: absolutem Natriumäthylat (v. Dems.) 107, 261; Nitromesitylensäureäthyläther (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 37; oxalsaure, zur Darstellung neuer Säuren der Milchsäure-Reihe (Frankland u. Duppa) 106, 418; der Oxysalicylsäure (Liechti) 108, 152; Parabromtoluylsäureäthyläther (Ahrens) 106, 48; Phenyläther (Clemm) 108, 320; Phenylacrylsäureäthyläther (Glaser) 106, 161; Phosgenäther (Wilm u. Wischin) 106, 49; Pyroxylin, ein neutraler salpetersaurer Aether (Gintl) 107, 486; Salicyläther (Wilm u. Wischin) 106, 49; Siliciumpropionsäureäther, dreibasischer (Friedel und Ladenburg) 106, 183; Bromäther des Styrols (Berthelot) 107, 180; Trimesinsäureäthyläther (Fittig u. v. Furtenbach) 106, 43; Uvitinsäureäthyläther (v. Dens.) 106, 42; Valerianäther (Wanklyn) 106, 220; 107, 106; Zimmtsäure-Benzyläther (Grimaux) 107, 127; der Zuckerarten (Glykoside), Synthese ders. (Schützenberger) 107, 436; s. a. Aether [Aethyloxyd].

Aetherification mittelst Salzsäure (Friedel) 107, 504.

Aetherschweifige Säure, Constitution ders. (Rathke) 108, 351.

Aethin, mögliche Existenz dess. (Theilkühl) 106, 226.

Aethoxychloräther, Darstellung und Analyse (Lieben) 106, 21.

Aethyl, schwefligsaures, Bildung dess. und Constitution (Rathke) 108, 352.

Aethylacetamid, Darstellung dess. (Linnemann) 107, 191.

Aethyläther s. Aether [Aethyloxyd].

Aethyläthoxyäther, Darstellung und Analyse (Lieben) 106, 29.

Aethylalkohol s. Alkohol.

Aethylamin aus Aethylurethan (Hofmann) 107, 303.

Aethylbenzol, Benzol aus dems. (Berthelot) 107, 178; Dimethylbenzol aus dems. (v. Dems.) 107, 179; Einwirkung der Hitze auf dass.

- (v. Dems.) 107, 177; Methylbenzol (Toluol) aus dems. (v. Dems.) 107, 178; Identität dess. mit Styrolenhydrür (v. Dems.) 107, 175 u. 177. Xylol aus dems. (v. Dems.) 107, 179.
- Aethylchloräther*, Darstellung aus Bichloräther (Lieben) 106, 17; Formel dess. (v. Dems.) 106, 107, 112 u. 114; :: alkoholischer Kalilösung (v. Dems.) 106, 28; :: Natriumäthylat (v. Dems.) 106, 28; :: Phosphorperchlorid (v. Dems.) 106, 102; :: Phosphortribromür (v. Dems.) 106, 103.
- Aethylcrotonsäure*, :: Schwefelsäure und Kalibichromat (Chapman u. Smith) 106, 248.
- Aethylcyanamid*, Bildung dess. (Hofmann) 108, 292.
- Aethylcyanat*, :: Aethylmercaptan (v. Dems.) 107, 303.
- Aethylen* aus Acetylen (Berthelot) 107, 171; Bildung dess. mittels äthylschwefelsauren Natrons und Kalihydrat (v. Dems.) 106, 254; — Benzol und Acetylen zur Synthese des Styrolens (v. Dems.) 107, 173; :: Chromsäure (v. Dems.) 107, 186; und Stickstoff, :: elektrischer Funken (v. Dems.) 107, 274; aus Sumpfgas (v. Dems.) 107, 169.
- Aethylenchlorür*, Darstellung und Eigenschaften dess. (Kachler) 106, 254; 107, 315.
- Aethylenhydrür*, directe Bildung aus Sumpfgas (Berthelot) 107, 171.
- Aethylenoxychlorür* = Chlorätheral (Lieben) 106, 17.
- Aethylformamid*, Darstellung dess. (Linnemann) 107, 191.
- Aethylhydrür*, Identität dess. mit Dimethyl (Darling) 106, 507; s. a. Aethylwasserstoff.
- Aethylidenchlorid*, :: Aldehyd (Paterno u. Amato) 107, 507.
- Aethylidenoxychlorür*, isomer mit Bichloräther (Lieben) 106, 15.
- Aethylmercaptan*, :: Aethylcyanat (Hofmann) 107, 303; :: Aethylsenföl (v. Dems.) 107, 304; :: Phenylsenföl (v. Dems.) 107, 306.
- Aethylmethoxalsäure* (Frankland u. Duppa) 106, 421.
- Aethylmethylcarbinol* (Lieben) 107, 120; (Lieben u. Rossi) 107, 432.
- Aethyloxyd* s. Aether [Aethyloxyd].
- Aethylschwefelsäure*, Constitution ders. (Rathke) 108, 351.
- Aethylselenige Säure* (v. Dems.) 108, 347 u. 355.
- Aethylsenföl*, Darstellung dess. (Hofmann) 108, 129; :: Aethylalkohol (v. Dems.) 107, 302; :: Aethylmercaptan (v. Dems.) 107, 304.
- Aethylsulfoharnstoffe*, Entschwefelung ders. (v. Dems.) 108, 288.
- Aethylurethan*, mit Anilin Biphenylcarbamid bildend (Wilm. u. Wischib) 106, 51; halbgeschwefeltes, aus Alkohol und Senföl (Hofmann) 107, 302; geschwefeltes, aus Aethylmercaptan und Aethylsenföl (v. Dems.) 107, 304.
- Aethylwasserstoff* aus Sumpfgas (Berthelot) 107, 171; s. a. Aethylhydrür.
- Aetzkali* s. Kalihydrat.
- Aetznatron* s. Natronhydrat.
- Affiniren* des Goldes mit Chlor (Miller) 106, 503.
- Affinität* in Ferridacetatlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes (Müller) 106, 321.

Agriculturchemisches. Zersetzungsproducte des Legumins (Ritthausen) 106, 445; über den Einfluss künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen (Prillieuz) 107, 441; Analyse des Maismehls (Gorham) 106, 471; Vorkommen der Patellarsäure in *Parmelia scruposa* (Weigelt) 106, 193; Phosphorsäuregehalt der Baumwolle (Calvert) 107, 123; Proteinstoffe des Hafers (Kreusler) 107, 18; über die Proteinstoffe des Maissaamens (Ritthausen) 106, 471; Rohrzucker in der Krappwurzel (Stein) 107, 444; Zusammensetzung der Schafwolle (Märcker u. Schulze) 108, 193; Stickstoffverlust bei der Runkelrübenzuckerfabrikation (Renard) 107, 427; Wachsthum des Tabaks bei gehemmter Transpiration (Schlössing) 107, 438; Traubenanalyse (Classen) 106, 9.

Ahrens, W., Derivate des Bromxylols und Bromtoluyls, 106, 47; s. a. Fittig.

Alaun, Chromalaun (Jean) 107, 187.

Albumin s. Eiweiss.

Aldehyd aus Aethylen mittelst Chromsäure (Berthelot) 107, 186; :: Aethylidenchlorid (Paterno u. Amato) 107, 507; aus dem Zuckersaft der Runkelrübe (Pierre u. Puchot) 108, 191.

Aldehydammoniak, :: Phosgenäther (Wilm u. Wischin) 106, 49.

Alkalien, essigsäure und schwefelsäure, Einfluss auf Ferridacetatlösungen (Müller) 106, 324 u. 332; s. a. Kali, Natron und Ammoniak.

Alkalichlorüre, Einfluss auf Ferridacetatlösungen (v. Dema.) 106, 326 u. 332.

Alkannin als Reagens auf Alkalien und besonders Ammoniak (Büttger) 107, 46.

Alkohol [Aethylalkohol], :: Aethylenhydrür (Berthelot) 107, 171; :: Aethylsenföl (Hofmann) 107, 302; :: Allylsenföl (v. Dema.) 107, 304; aus Bichloräther (Lieben) 106, 15; :: Chlor bei Sonnenlicht (Streit u. Franz) 108, 61; Darstellung aus wasserfreier Essigsäure (Linnemann u. Siersch) 106, 171; mittelst Jodwasserstoff aus Biäthoxyäther (Lieben) 106, 35; :: Natrium (Wanklyn) 107, 260; :: Phenylsenföl (Hofmann) 107, 305; Trennung dess. vom Propylalkohol (Chapman u. Smith) 107, 259; :: Siliciumoxychlorür (Friedel u. Ladenburg) 107, 248; aus Wasser und Bichloräther (Lieben) 106, 113.

Alkohole, Synthese ders. mittelst gechlorten Aethers (v. Dema.) 106, 10; Bildung des Allylalkohols (Tollens u. Henniger) 107, 183; Benzylalkohol aus Perubalsam (Kachler) 107, 310; ein mit Caprylalkohol isomerer, neuer (de Clermont) 106, 184; Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern (Linnemann u. Siersch) 106, 171; Aether des Isopropylalkohols (Silva) 108, 104; Synthese des normalen primären Gährungspropylalkohols (Linnemann u. Siersch) 106, 172; Gährungs-Propylalkohol und Derivate dess. (Chapman u. Smith) 107, 257; secundäre, allgemeine Methode der Ueberführung in primäre (Schorlemmer) 107, 265; Styrol

- (Berthelot) 107, 176; Wachsalkohole aus Canaübwachs (Story-Maskelyne) 107, 63; Zimmtalkohol (Rochleder) 106, 300; aus dem Zuckersaft der Rübe (Pierre u. Puchot) 108, 191.
- Alkoholgährung* durch die Mikrozyrna der Leber (Béchamp) 107, 447.
- Allophosphorsäureäther*, Bildung dess. aus Harnstoff und Phosphorsäureäther Wilm u. Wischin) 106, 50.
- Alloxan*, Darstellung dess. (v. Liebig) 106, 57.
- Allylalkohol* aus Oxalsäure und Glycerin (Tollens u. Henniger) 107, 183.
- Allylbromür*, Eigenschaften dess. (Tollens) 107, 185.
- Allylsensöl*, :: Alkohol (Hofmann) 107, 304.
- Allylurethan*, halbgeweswefeltes, Darstellung dess. (v. Dems.) 107, 305.
- Aluminium*, Aequivalent dess. (Isnard) 106, 254; zur Reduktion des Niobfluorids (Rammelsberg) 108, 78; Verbindung mit Niobium (Marignac) 106, 153; Verbindung mit Tantal (v. Dems.) 106, 154.
- Aluminiumchlorür*, mögliche Existenz dess. (Kachler) 107, 317.
- Amalgam*, wirksamstes, für Elektrisirmaschinen (Böttger) 107, 47; s. a. Legirung.
- A** *Amato*, D. s. E. Paterno.
- Ameisensäure* aus Acetylen mittelst Chromsäure (Berthelot) 107, 187; aus der Atropasäure (Kraut) 106, 163; aus Aesculetin (Rochleder) 106, 299; Oxydationsproduct des Benzols (Carius) 106, 164; Bleioxydsalze (Barfoed) 108, 1; Scheidung ders. von Essigsäure und der ihr homologen Säuren (v. Dems.) 108, 14; :: Glycerin (Tollens u. Henniger) 107, 184; Oxydationsproduct des Tyrosins (Thudichum u. Wanklyn) 108, 45.
- Ameisensäureäther*, :: Natrium (Wanklyn) 106, 221.
- Amethyst*, Verhalten dess. in der Hitze (Rose) 108, 218.
- Amidobenzoësäure* aus Parachloramidobenzoësäure (Hübner u. Biedermann) 106, 170; Beziehungen ders. zu den Toluidinen (Rosenstiehl) 108, 125.
- Amidodiphenylimid*, Beziehung dess. zu Violanilin (Hofmann) 107, 454.
- Amidodracylsäure*, Toluidin aus ders. (Rosenstiehl) 108, 126.
- Amidomesitylen* [Mesidin] (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 38; oxalsaures (v. Dens.) 106, 39.
- Amidomesitylsäure* (v. Dens.) 106, 38.
- Aminamide* der Fettsäurereihe (Linnemann) 107, 191.
- Ammelid*, triäthylirtes (Hofmann) 108, 294.
- Ammelin*, triäthylirtes, Bildung dess. (v. Dems.) 108, 293.
- Ammoniak*, saures apfelsaures, Krystallform (Gintl) 106, 497; :: Chlorcyan (Erlenmeyer) 106, 63; :: Chlorkohlenoxyd (Bouchardat) 108, 316; :: Chlorschwefelkohlenstoff (Rathke) 108, 326; colorimetrische Bestimmung dess. bei Anwendung des Nessler'schen Reagens (Trommsdorff) 108, 401; Verbindung dess. mit gepaarten Cyanmetallen (Gintl) 108, 109; Befreiung des destillirten Wassers von Spuren dess. (Trommsdorff) 108, 399; Entschwefelung

des Diäthylsulfoharnstoffs bei Gegenwart dess. (Hofmann) 108, 290; :: Ferridcyan Silber (Gintl) 108, 109; Gehalt des Filtrirpapiers (Trommsdorff) 108, 399; Verbindung mit Indiumoxyd (Böttger) 107, 39; :: Kupferchlorid und Kupfervitriol (Reindel) 106, 378; Nessler's Reagens zur maassanalytischen Bestimmung dess. im Wasser (Trommsdorff) 108, 396 u. 400; niobsaures, Darstellung und Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) 108, 91; oxalsaures, zur Hydrotimetrie (Trommsdorff) 108, 378 u. 380; :: Phosphor (Blondlot) 107, 319; (Commaille) 108, 97; :: Phosphoroxychlorid (Gladstone) 106, 442; Verlust dess. bei der Runkelrübenzuckerfabrikation (Renard) 107, 428; salpetrigsaures, im Flusswasser (Struve) 107, 503; (Trommsdorff) 108, 396; schwefelsaures, mögliche Gewinnung dess. bei der Rübenzuckerfabrikation (Renard) 107, 428; — und Chlorkalk zur Stickstoffbereitung (Calvert) 108, 317; tantalsaures, Darstellung und Eigenschaften (Rammelsberg) 107, 349; überjodsaures, Verhalten beim Erhitzen (v. Dems.) 107, 357; Gehalt des Wollschweisses (Märcker u. Schulze) 108, 203; zur Gewinnung des Zinks auf nassem Wege (Jungkann) 106, 132; -Zinkoxyd, schwefelsaures, Analyse dess. (Reindel) 106, 375; :: Zinkvitriol (v. Dems.) 106, 371.

Ammoniumchlorür oder -nitrat nebst Ammoniumacetat, Einfluss auf Ferridacetatlösung (Müller) 106, 327 u. 333.

Ammonium-Niobfluorid (Rammelsberg) 108, 86.

Ammonium-Nioboxyfluorid (v. Dems.) 108, 85.

Ammonium-Tantalfluorid (v. Dems.) 107, 343.

Amygdalin aus den Blättern von *Cerasus acida* (Rochleder) 107, 385; und Emulsin, :: mit Kupferlösung benetztem Guajakpapier (Schönbein) 106, 266; in den Weichselblättern (Rochleder) 107, 385.

Amyläther, diäthoxalsaurer (Frankland u. Duppa) 106, 420; essig-saurer, :: Natrium (Wanklyn) 106, 220; :: Licht (Tyndall) 107, 6; oxalsaurer, :: Jodäthyl (Frankland u. Duppa) 106, 420; salpetrigsaurer und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5; s. a. Amyloxyd.

Amyläthylhydroxalsäure (Frankland u. Duppa) 106, 423.

Amylalkohol, :: Mikrozyma der Leber (Béchamp) 107, 448; aus Destillationsrückständen des Mostes (Pierre u. Puchot) 108, 191; aus dem Zuckersaft der Rübe (v. Dens.) 108, 191.

Amylbromid (Chapman u. Smith) 107, 259.

Amylen, α -Modification (Buff) 106, 189; :: Chlorschwefelkohlenstoff (Rathke) 108, 327; :: Chromsäure (Berthelot) 107, 186; Beziehungen dess. zum Terpentinöl (Bauer u. Verson) 107, 50.

Amylendisulfinsäure (Ilse) 106, 247.

Amylenhydrür (Berthelot) 107, 174; s. a. Amylwasserstoff.

Amylhydroxalsäure (Frankland u. Duppa) 106, 422.

Amylidenchlorür (Buff) 106, 189.

Amyloxyd, caprons., Capronsäure aus dems. (Frankland u. Duppa) 106, 424; diamyloxalsaures (v. Dens.) 106, 424; s. a. Amyläther.

- Amylwasserstoff* aus amerikanischem Petroleum (Lefèvre) 107, 252;
s. a. Amylenhydrät.
- Analyse*, Alkannin als Reagens auf Alkalien und besonders Ammoniak (Böttger) 107, 46; Trennung der Ameisensäure von Essigsäure und den ihr homologen Säuren (Barfoed) 108, 15; Unterscheidung des Arsen- vom Antimonwasserstoff mittelst Jod (Husson) 106, 314; Nachweis von Spuren der Blausäure (Schönbein) 106, 266; Brom zur volum. Best. des Silbers (Stas) 106, 383; Cer in Spuren nachzuweisen (Zschiesche) 107, 68; Trennung von Eisen, Kobalt und Nickel (Petersen) 106, 143; qualitative, der Farben (Stein) 107, 321; Jod, :: Narceïn (v. Dema.) 106, 311; natürlicher Kalkphosphate (Petersen) 106, 150; quant. Best. des Kupfers im Schwefelwasserstoffniederschlag (Ulrici) 107, 110; Trennung des Cers vom Lanthan und Didym (Zschiesche) 107, 68; Trennung des Lanthans und Didyms (v. Dema.) 107, 70; Magnesit zur Stickstoffbestimmung (Naschold) 106, 390; Auswaschen der Niederschläge (Bunsen) 106, 129; Phosphorsäure mittelst Natrium als Phosphorwasserstoff nachgewiesen (Petersen) 106, 151; Quecksilberoxyd zur Verbrennung chlorhaltiger organischer Substanz. (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 269; Salpetersäurebestimmung in Brunnenwässern (Fleck) 108, 53; (Trommsdorff) 108, 409; Schwefelbestimmung (Mulder) 106, 444; Selenbestimmung (Rathke) 108, 249 u. 321; Trennung der Titansäure von Zirkon und Eisen (Streit u. Franz) 108, 65; Titrirung des Zinks mit Ferrocyankalium (Renard) 106, 256; natürlicher Wässer (Hydrotimetrie) (Trommsdorff) 108, 373; s. a. Aschenanalyse, Maassanalyse und Spectralanalyse.
- Anamesit*, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 79 u. 149.
- Anchoinsäure* aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102.
- Angelin*, Alkaloid des Harzes von *Ferreira spectabilis* (Gintl) 106, 116; Identität dess. mit Ratanhin (v. Dema.) 106, 121 u. 108, 416.
- Anilin* und Bromdinitrobenzol zur Bildung von Dinitrodiphenylamin (Clemm) 108, 320; :: Chlorkalk (Perkin) 107, 61; :: Camidin (Hofmann u. Martius) 107, 458; :: Diphenylsulfo-carbamid (Hofmann) 108, 135; :: Naphtylamin (v. Dema.) 107, 453; :: Phosgenäther (Wilm u. Wischin) 106, 50; :: Xylidin (Hofmann) 107, 456.
- Anilinblau* zur Glimmerbronce (Cech) 107, 295; Erkennung auf Zeugstoffen (Stein) 107, 326.
- Anilinfarben*, :: Jama-may-Seide (Bolley) 108, 373.
- Anilinfarbstoffe* aus Pseudotoluidin (Rosenstiehl) 106, 447.
- Anilingrün*, chemische Natur dess. (Hofmann u. Girard) 107, 462.
- Anilinroth*, Unterscheid. dess. von Naphtalinroth (Hofmann) 107, 451.
- Anthracen* aus Chrysophansäure (Rochleder) 107, 375; (Paranaphtalin) chemisch reines von Gerhartz (Vohl) 107, 188; — — phosgenhaltigem Photen (Fritzsche) 106, 285.
- Anthranilsäure*, Toluidin aus ders. (Rosenstiehl) 108, 126.

- Antimon*, Wasserstoffabsorption durch das als Kathode dienende (Böttger) 107, 43.
- Antimonchlorid*, :: Acetylen (Berthelot u. Jungfleisch) 108, 101.
- Antimonjodür*, Verhalten beim Erhitzen (Husson) 106, 314.
- Antimonoxyd*, Sulfate dess. (Dexter) 106, 134.
- Antimonsilberblende*, Analyse ders. (Petersen) 106, 143.
- Antimonwasserstoff*, :: Jod (Husson) 106, 314.
- Apatit*, Analyse dess. (Petersen) 106, 150; als Gemengtheil krystallinischer Felsarten (v. Doms.) 106, 79 u. 145.
- Apfelbaum* s. *Pyrus Malus*.
- Apparat* zur Darstellung von Bichloräther (Lieben) 106, 11; Complementär-Colorimeter (Müller) 106, 321; zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure (Gore) 108, 220; zur Bestimmung des Molekularvolums der Fluorwasserstoffsäure (v. Doms.) 108, 224; Hydrotimeter (Trommsdorff) 108, 374; zum Auswaschen der Niederschläge (Bunsen) 106, 130; zur Darstellung des Phosphortribromürs (Lieben) 106, 99; Modification des Pyknometers (Gintl) 108, 118; Pyrometer (Lamy) 107, 382; zur Entwicklung von Sauerstoff mittelst Luft und Baryt (Gondolo) 107, 253; zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarrückständen (Schaffner) 106, 82; zur Vorzeigung der Gewichtszunahme bei der Verbrennung (Kolbe) 107, 500.
- Aquacrepid*, Analyse dess. (Shepard) 106, 190.
- Arbutin*, eine Verbindung des Hydrochinons mit einem Kohlehydrat (Rochleder) 106, 295.
- Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Einwirkung der Hitze auf dies. (Berthelot) 108, 192.
- Aromatische Säuren*, Isomeren ders. (Hübner u. Biedermann) 106, 169; Synthese ders. (Carius) 106, 164; (Hofmann) 107, 424.
- Arsen*, Gehalt der Salzsäure (Stenberg) 106, 416.
- Arsenige Säure*, latente Verflüchtigungswärme ders. (Marignac) 107, 9.
- Arsenjodür*, Verhalten dess. beim Erhitzen (Husson) 106, 314.
- Arsensilberblende*, Analyse dess. (Petersen) 106, 144.
- Arsenwasserstoff*, :: Jod (Husson) 106, 314.
- Aschenanalysen*, Phosphorgehalt der Baumwollkörner (Calvert) 107, 123; des Holzes von *Colbertia ovata* (Oudemans) 106, 54; des Cocons vom chinesischen Eichenspinner (Bolley) 108, 367 u. 370; der Flechten (Weigelt) 106, 205; des Mostes (Classen) 106, 10; d. *Parmelia scruposa* (Weigelt) 106, 209; des Tabaks, der bei gehemmter Transpiration gewachsen (Schlössing) 107, 440; des Wollschweisses (Märcker u. Schulze) 108, 195, 201 u. 204.
- Asparaginsäure*, Aepfelsäure aus ders. (Ritthausen) 107, 228; Zersetzungsproduct des Legumins und Conglutins (v. Doms.) 106, 445; 107, 218 u. 222; als Zersetzungsproduct thierischer Proteinstoffe (Kreusler) 107, 240; aus Rübenmelasse (Ritthausen) 107, 240.
- Aspidolith*, ein Glied der Biotit- und Phlogopit-Gruppe (v. Kobell) 107, 165.

Atmosphäre s. Luft, atmosphärische.

Atomgewicht s. Aequivalent.

Atractylis gummifera, Atractylsäure aus ders. (Lefranc) 107, 161.

Atropasäure, Zimmtsäure mit ders. nicht isomer (Kraut) 106, 162.

Atropin, über dass. (v. Dems.) 106, 59; :: Salzsäure (v. Dems.) 106, 60.

Aufsaugung eiweissartiger Subst. und Peptontheorien (Brücke) 107, 119.

Ausdehnungscoefficient der flüssigen Cyansäure (Troost u. Haute-feuille) 107, 270.

Aussalzen der Seife s. Seife.

Auswaschen der Niederschläge (Bunsen) 106, 129.

Avenin aus Hafer (Kreusler) 107, 17.

Azodinaphtyldiamin zur Naphtalinrothfabrikation (Hofmann) 107, 453.

Azoditolyldiamin, Beziehung dess. zu Rosanilin (v. Dems.) 107, 445.

B.

Balata, zur Kenntniss ders. (Sperlich) 107, 117.

Baldriansäure s. Valeriansäure.

Balsam, Perubalsam (Kachler) 107, 307.

Barber, Analyse der Jodquelle von Roy nächst Freistadt in Schlesien, 107, 255.

Barfoed, E., über die Bleisalze der Ameisensäure, 108, 1.

Barth, L., über die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali, 107, 113 u. 283; Verbindung des Phenylhydrats mit Kohlensäure, 106, 128; Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins, 107, 113 u. 405.

Baryt, :: Atropin (Kraut) 106, 59; :: Chondrin (Otto) 107, 506; :: Jod beim Erhitzen (Rammelsberg) 107, 362; jodsaurer, überjodsaurer und fünftelüberjodsaurer und Verhalten dieser Salze beim Erhitzen (v. Dems.) 107, 361 u. 362; salpetersaurer, zur Hydrotimetrie (Trommsdorff) 108, 383; zur Entwicklung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft (Gondolo) 107, 252; tantalsaurer (Rammelsberg) 107, 349; unterschwefelsaurer, :: Natriumamalgam (Otto) 106, 61.

Barymsuperoxyd und Bleisuperoxyd zur Sauerstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur (Böttger) 107, 48; :: Jod beim Erhitzen (Rammelsberg) 107, 362 u. 364.

Basalt, Analyse dess. (Petersen) 106, 77 u. 149; :: Wasser (Cossa) 106, 383.

Base aus Diphenylsulfocarbamid (Hofmann) 108, 130.

Bauer, A. u. E. Verson, über die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl, 107, 50.

Baumwolle, Entfernung von Flecken aus Geweben (Böttger) 107, 50; Phosphorsäure in ders. (Calvert) 107, 122; s. a. Cellulose.

Bayer, K. J., saures pyrophosphorsaures Natron, 106, 502; Zink-eisenlegirung, 106, 501.

- Béchamp, A.**, über die Alkoholgärung durch die Mikrozyta der Leber, 107, 447.
- Beilstein, F. u. A. Kuhlberg**, über die gechlorten Derivate des Toluols, 108, 264.
- Beizen**, :: Farbstoffen (Stein) 107, 322; :: Jama-may-Seide (Bolley) 108, 370.
- Benzamidsäure** aus Chloramidosalzylsäure (Hübner u. Biedermann) 106, 170; aus Nitrobenzoësäure (v. Dens.) 106, 171.
- Benzylalkohol** aus Perubalsam (Kachler) 106, 254.
- Benzoëäther**, :: absolutem Natriumäthylat (Wanklyn) 107, 262. °
- Benzoëharz**, Gehalt dess. an Benzoësäure (Löwe) 108, 257.
- Benzoësäure**, Gehalt des Benzoëharzes (v. Dens.) 108, 257; aus Benzol (Rochleder) 106, 294; (Carius) 106, 164; (Würtz) 107, 425; Bildung aus Doppelt-Chlorkohlenstoff und Benzol (Schützenberger) 107, 383; aus Perubalsam (Kachler) 107, 311; Reductionsproduct der Phtalsäure und Scheidung von ders. (Carius) 106, 166 u. 168; Schmelzpunkte von Gemischen mit Zimmtsäure (Kachler) 107, 312.
- Benzoësäure-Isopropyläther** (Silva) 108, 105.
- Benzoësäure-Styroläther** (Berthelot) 107, 176.
- Benzol**, Acetylen und Aethylen zur Synthese des Styrolens (Berthelot) 107, 175; Bildung dess. bei Einwirkung des Kalihydrats auf Salze der Acetylsulfosäure (v. Dens.) 108, 255; aus Aethylbenzol (v. Dens.) 107, 178; Benzoësäure aus dems. (Carius) 106, 164; (Rochleder) 106, 294; (Würtz) 107, 425; :: Chromsäurechlorid (Carstanjen) 107, 331; Constitution dess. (Carius) 106, 169; (Rochleder) 106, 294 u. 301; (Schaeffer) 106, 469; und Doppelt-Chlorkohlenstoff, :: wasserfreier Schwefelsäure (Schützenberger) 107, 383; Verhalten beim Erhitzen (Berthelot) 108, 192; :: dreifach essigsäurem Jod (Schützenberger) 107, 109; krystallisirtes (Carius) 106, 165; und Natriumsaligenin, :: acetylirten Traubenzucker (Schützenberger) 107, 437; Bildung dess. bei Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf phenylschwefelsäure Salze (Berthelot) 108, 255; Phtalsäure und Benzoësäure unter den Oxydationsproducten dess. (Carius) 106, 164; im Toluol (Barth) 107, 286; zur Synthese des Xylidins (Hofmann u. Martius) 107, 457.
- Benzol-Derivate**, über einige (Rochleder) 106, 293.
- Benzolschweflige Säure**, Constitution ders. (Rathke) 108, 355.
- Benzolsulfosäure** s. Phenylschwefelsäure.
- Benzoyl**, Derivate dess. aus acetylirten Zuckerarten (Schützenberger) 107, 436.
- Benzoylchlorid**, Darstellung mittelst Phosphorsäure (Friedel) 107, 505.
- Benzyläther**, zimmtsaurer, Darstellung des reinen (Grimaux) 107, 127; — — und Zimmtsäure-Zimmtsäther aus Perubalsam (Delafontaine) 107, 314.
- Benzylalkohol** aus Perubalsam (Kachler) 107, 310.

- Bergkrystall*, Verhalten dess. in der Hitze des Porcellanofens (Rose) 108, 215.
- Berlinerblau* zur Glimmerbronze (Cech) 107, 295.
- Bernsteinsäure* aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102.
- Bernsteinsäure-Isopropyläther* (Silva) 108, 105.
- Berthelot, M., über die Bildung des Acetylnylbenzols in der Hitze, 108, 192; neue Synthese der Essigsäure aus Acetylen, 108, 127; Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch Chromsäure, 107, 186; Hydrüre der Kohlenwasserstoffe. Reihe des Styrolens, 107, 173; über die kohlige Substanz der Meteoriten, 106, 254; Synthese des Phenols aus Acetylschwefelsäure, 107, 189; Vereinigung des freien Stickstoffs mit dem Acetylen; directe Synthese der Blausäure, 107, 272; über die Einwirkung von Kalihydrat auf die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe, 108, 254; directe Umwandlung des Sumpfgases in höher condensirte Kohlenwasserstoffe, 107, 169.
- Berthelot u. Jungfloisch, über die Chloride des Acetylens und die Synthese des Julin'schen Chlorkohlenstoffs, 108, 101.
- Beryll*, Analyse dess. (Klatzo) 106, 229.
- Beryllerde*, Constitution ders. (v. Dems.) 106, 227; Doppelsalze (v. Dems.) 106, 237; schwefelsaure (v. Dems.) 106, 233.
- Beryllium*, Aequivalent dess. (v. Dems.) 106, 235.
- Berzelin*, Analyse dess. (vom Rath) 106, 365.
- Bi . . . s. a. Di . . .*
- Biäthoxyläther* (Lieben) 106, 23, 33 u. 95.
- Biäthyläther* (v. Dems.) 106, 95 u. 112.
- Bibromesitylen* (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 40.
- Bichloräther* zur Darstellung von Aethylchloräther (Lieben) 106, 17; mit dems. isomere Körper (v. Dems.) 106, 15 u. 16; Constitution dess. (v. Dems.) 106, 97, 112 u. 114; Darstellung und Eigenschaften (Stein) 106, 11; :: alkoholischer Kali- und Natronlösung (Lieben) 106, 21; :: Natriummethylat (v. Dems.) 106, 30; :: Phosphorperchlorid (v. Dems.) 106, 98; :: Phosphortribromür (v. Dems.) 106, 99; :: Wasser (v. Dems.) 106, 113; :: Zinkäthyl (v. Dems.) 106, 17; :: Zinkmethyl (v. Dems.) 106, 20.
- Bichlorbiacetoxynaphtalin* (Gräbe) 108, 50.
- Bichlorbioxynaphtalin* (v. Dems.) 108, 50.
- Bichlornaphtochinon* (v. Dems.) 108, 49.
- Bichlortoluol-Bichlorid* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 270.
- Bichlortoluol-Trichlorid* (v. Dems.) 108, 275.
- Biedermann, R. s. Hübner.
- Bijod-Bikressyl*, Bildung dess. (Körner) 108, 107.
- Bijodquecksilbernaphtyl*, Darstellung dess. (Otto u. Müries) 106, 178.
- Bilirubin* (Thudichum) 106, 415.
- Binäitrobromesitylen* (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 39.
- Binäitrotirosin* Städeler's = oxydirtem Nitrotirosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 47.

- Biotit*, Aspidolith ein mit dems. verwandtes Mineral (v. Kobell) 107, 165.
- Biphenylcarbamid* [Biphenylharnstoff] aus Carbanilidsäureäther (Wilm u. Wischin) 106, 51.
- Biphenylharnstoff* [Biphenylcarbamid], Bildung dess. (v. Dens.) 106, 51.
- Bittermandelöl*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 294 u. 300; Zimmtsäure aus dems. (Kraut) 106, 162.
- Blastophenylpropionsäure* aus der Atropasäure (v. Dens.) 106, 163.
- Blaufarben* s. Farben.
- Blauholz*, Erkennung damit gefärbter Stoffe (Stein) 107, 326; zur Glimmerbronze (Cech) 107, 295.
- Blausäure* s. Cyanwasserstoffsäure.
- Bleioxyd*, äpfelsaures (Gintl) 106, 494; Ameisensäuresalze dess. (Barfoed) 108, 1; zweibasisch schwefelsaures (v. Dens.) 108, 13; zweibasisch selensaures (v. Dens.) 108, 14; Reagens für Wasserstoffsuperoxyd (Struve) 107, 503.
- Bleisuperoxyd* und Baryumsuperoxyd zur Entwicklung von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur (Böttger) 107, 48.
- Blondlot*, über die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor, 107, 319.
- Böttger*, Reagens auf Alkalien und Ammoniak (Alkannin), 107, 46; wirksamstes Amalgam für Elektrisirmaschinen, 107, 47; Broncirungsverfahren mittelst Wasserglas, 107, 49; bewährteste Mittel zur Entfernung verschiedener Flecke aus ungefärbten leinenen und baumwollenen Geweben, 107, 50; über die Reindarstellung von Indium aus dem Freiburger Zink, 107, 39; Verplatiniren von Glas, Porcellan und Steingut, 107, 43; Bereitungsweise reinen Sauerstoffgases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, 107, 48; Schwarzfärbung der zu Dachbedeckungen dienenden Zinkbleche, 107, 46; Stahlfedern mit einem goldähnlichen Ueberzuge zu versehen, 107, 49; über das Auftreten activen Wasserstoffgases bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers mittelst eines als Kathode dienenden Palladiumblechs, 107, 41.
- Bolley*, über das Phenylbraun, 108, 359; Untersuchungen der Jama-May-Seide, 108, 364.
- Bontemps* s. Gaffield, 108, 358.
- Borax*, Verhalten des schmelzenden zu Kieselsäure (Rose) 108, 213; — zu Thonerde (Ebelmen) 108, 213.
- Borsäure*, Gehalt der Turmaline (Rammelsberg) 108, 174 u. 176.
- Borneocampher*, homolog mit Patchoulicampher (Gal) 107, 182.
- Bouchardat*, Synthese des Guanidins, 108, 316.
- Bragit* (Fergusonit), Analyse dess. (Hermann) 107, 129, 136, 137.
- Braunkohle*, Vorkommen des Hartits in ders. (Rumpf) 107, 190.
- Brenzcatechin* zur Darstellung des Guajacols (v. Gorup-Besanez) 106, 58.
- Brocat-Krystallfarben* aus Glimmer (Cech) 107, 291.
- Brom*, Vergleich der molekularen Thätigkeit dess. mit der des Chlors und Jods (Valson) 108, 310; :: Phosphor (Lieben) 106, 99; zur

- maassanalytischen Bestimmung des Silbers (Stas) 106, 383; :: Toluol (Körner) 108, 108; :: Zimmtsäure (Glaser) 106, 159.
- Bromäthyl* aus Aethylchloräther und Phosphortribromür (Lieben) 106, 104; aus Bichloräther und Phosphortribromür (v. Dems.) 106, 101; aus Methylchloräther und Phosphortribromür (v. Dems.) 106, 109.
- Bromcapryl*, Darstellung dess. (de Clermont) 106, 184.
- Bromdinitrobenzol*, Dinitrodiphenylamin und Dinitranilin aus dems. (Clemm) 108, 320.
- Bromdinitronaphtalin*, Haloidverbind. und Derivate dess. (v. Dems.) 108, 320.
- Brommesitylen* (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 39.
- Brommesitylensäure* (v. Dems.) 106, 39.
- Brommethyl* statt des Jodmethyls zur Fabrikation des Jodgrüns (Hofmann u. Girard) 107, 463.
- Bromnaphtalin*, :: Natriumamalgam (Otto u. Möries) 106, 177.
- Bromnaphtalinschwefelsäure* (v. Dems.) 106, 179.
- Bromtoluolschwefelsäure* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 487.
- Bromwasserstoffsäure* und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5.
- Bronce*, Glimmerbronce (Cech) 107, 292; Erlangung einer schönen Patina für dies. in grossen Städten (Magnus) 107, 496; s. a. Kupfer-Zinnlegirungen.
- Bronciren* mit Wasserglaslösung (Böttger) 107, 49.
- Brücke, über die Peptontheorien und die Aufsaugung eiweissartiger Substanzen, 107, 119.
- Brückner s. Fittig.
- Brunnenwasser*, Hydrotimetrie einiger Erfurter (Trommsdorff) 108, 380; s. a. Mineralwässer und Wässer.
- Buchanan, über die Chlorpropionsäure, 106, 255.
- Buchenholztheerkreosot*, Gehalt an Kreosot (v. Gorup-Besanez) 106, 58.
- Buff, L. H., über α -Hexylen und α -Amylen, 106, 188.
- Bully-tree*, Balata aus dems. (Sperlich) 107, 117.
- Bunsen, Auswaschen der Niederschläge, 106, 129.
- Butin*, mögliche Existenz dess. (Theilkuhl) 106, 226.
- Buttersäure* aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102; Scheidung von der Ameisensäure (Barfoed) 108, 15.
- Buttersäureäther*, :: Natrium (Wanklyn) 106, 220.
- Buttersäureanhydrid*, :: Natriumsalicylhydrür (Perkin) 106, 504.
- Buttersäure-Isopropyläther* (Silva) 108, 104.
- Butylaldehyd* aus butter- und ameisensaurem Kalk (Lieben u. Rossi) 107, 433.
- Butylalkohol* aus Butylenchlorhydrin (Lieben) 107, 120; aus Isopropylalkohol (Siersch) 106, 175; aus Destillationsrückständen des Mostes und dem Saft der Rüben (Pierre u. Puchot) 108, 191; über den normalen (Lieben u. Rossi) 107, 432.

- Butylen* aus Sumpfgas (Berthelot) 107, 169; :: unterchloriger Säure (Lieben) 107, 119.
- Butylenchlorhydrin* (v. Dems.) 107, 120.
- Butylwasserstoff* aus amerikanischem Petroleum (Lefèbvre) 107, 252.
- Butyrosalicylhydrür* (Perkin) 106, 504.
- Butyryl-Cumarin* (v. Dems.) 106, 505.
- Butyrylcumarsäure* (v. Dems.) 106, 505.

C.

- Cadmiumoxyd*, citronensaures (Kämmerer) 106, 217; sulfoxybenzoesäures (Senhofer) 107, 413.
- Cäncetin*, Formel dess. (Rochleder) 106, 306.
- Calciumpolysulfurete*, Wiedergewinnung des Schwefels aus den in den Sodarlückständen enthaltenen (Schaffner) 106, 85.
- Calomel*, Dampfdichte dess. (Debray) 107, 254; latente Verflüchtigungswärme dess. (Marignac) 107, 9; s. a. Quecksilberchlorür.
- Calvert*, Vorkommen von phosphorsauren Salzen in der Faser, Frucht etc. der Baumwolle, 107, 122; Verfahren zur Stickstoffbereitung, 108, 367.
- Camphenhydrür* (Berthelot) 107, 173.
- Campher*, :: Chromsäure (v. Dems.) 107, 186; Patchouli- und Borneo-campher, Homologie ders. (Gal) 107, 182.
- Canäba-Wachs*, Untersuchung dess. (Story-Maskelyne) 107, 62.
- Capillarröhren*, Steighöhen von Lösungen äquivalenter Mengen der Halogene (Valson) 108, 310.
- Capronsäure*, Trennung von Ameisensäure (Barfoed) 108, 15; aus oxalsaurem Amylätber (Frankland u. Duppa) 106, 424; aus α -Hexylen (Buff) 106, 189; durch Gährung mittelst der Mikrozyrna der Leber (Béchamp) 107, 447.
- Capryläther* der Essigsäure (de Clermont) 106, 185.
- Caprylalkohol*, ein neuer ihm isomerer Alkohol (v. Dems.) 106, 184.
- Caprylenhydrat* (v. Dems.) 106, 185.
- Carbaminsäureäther* aus Harnstoff und Phosgenäther (Kolbe) 106, 50.
- Carbanilidsäureäther* (Wilm u. Wischin) 106, 50.
- Carbohydrochinonsäure* = Protocatechusäure (Malin) 107, 115.
- Carbonaphtolsäuren*, α - und β -Modification (Schäffer) 106, 463 u. 464.
- Carbotriphenyltriamin* (Hofmann) 108, 131.
- Carboxychinonsäure* (Caventou u. Willm) 108, 62.
- Carius*, L., neue Synthese aromatischer Säuren, 106, 164; über den Propylphycit, 106, 63.
- Carstanjen*, E., Chromsäurechlorid, :: Benzol, 107, 331.
- Casein*, Asparaginsäure aus dems. (Kreusler) 107, 240.
- Catechin*, das Phloroglucid des Aescylalkohols (Rochleder) 106, 307.
- Catechugerbstoff*, Zusammensetzung dess. (Rochleder) 106, 308.
- Catechuretln*, Zusammensetzung dess. (v. Dems.) 106, 309.

- Caventou, E. u. E. Willm**, übermangansaures Kali, : : *Cinchonia* 108, 62.
- Cech, C. O.**, Brocat-Krystallfarben aus Glimmer, 107, 291.
- Cellulose**, Gehalt der *Parmelia scruposa* (Weigelt) 106, 212; der Rennthierflechte zur Branntweinfabrikation (Stenberg) 106, 316; s. a. Baumwolle.
- Cer**, Methode zur Darstellung reiner Verbindungen dess. (Zschiesche) 107, 68 u. 69; Vorkommen im Mineralreiche (Hermann) 107, 134—137 u. 140—143.
- Cerasus acida** Borckh, Bestandtheile der Blätter und Rinde (Rochleder) 107, 385.
- Cerit**, Versuche über die in ihm enthaltenen Basen und ihre Salze (Zschiesche) 107, 65.
- Ceritbasen**, Gehalt des Aeschynits, Euxenits und Polymignits (Hermann) 107, 152 u. 153; Salpetersäure-Doppelsalze ders. (Zschiesche) 107, 87; s. a. Cer, Lanthan und Didym.
- Cerotinsäure** aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 101.
- Ceroxydul-Thalliumoxydul**, schwefelsaures (Zschiesche) 107, 98.
- Ceroxyduloxyd**, Doppelsalze dess. (v. Dems.) 107, 97; schwefelsaures (v. Dems.) 107, 80.
- Chamäleon** s. Kali, übermangansaures.
- Chapman, T. E. u. M. H. Smith**, über Amylbromid, 107, 259; beschränkte Oxydation der Aethylcrotonsäure, 106, 248; über einige vom Gährungs-Propylalkohol abgeleitete Propylverbindungen, 107, 257.
- Chinin**, : : übermangansaurem Kali (Kerner) 108, 182; valeriansaures (Stalman) 106, 61.
- Chinidin**, vierfach-weinsaures (Hesse) 106, 62.
- Chinovasäure**, Formel ders. (Rochleder) 106, 306.
- Chlor**, : : Aethyläther (Lieben) 106, 11; absolutem Alkohol bei Sonnenlicht (Streit u. Franz) 108, 61; zur Affinage des Goldes (Miller) 106, 503; hydrotimetrische Bestimmung dess. im Wasser (Trommsdorff) 108, 383; und Jod, : : Toluol (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 265; : : Kaliumjodat (Philipp) 107, 372; und Kohlenoxydgas, : : erhitztem Platinschwamm (Schützenberger) 107, 126; Vergleich der molekularen Thätigkeit dess. mit der des Broms und Jods (Valson) 108, 310; : : Perjodaten der Alkalimetalle (Philipp) 107, 366 u. 367; : : Propan (Schorlemmer) 107, 263; zur Aufschliessung des Rutil (Streit u. Franz) 108, 71; : : schmelzendem Silber (Miller) 106, 503; Substitutionen dess. im Toluol (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 264 u. 286; : : Toluolbisulfoxyd (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 487; Verbindung dess. mit Vanadium (Roscoë) 108, 304; höhere Substitutionen dess. im Xylol (Tawildarow) 108, 285.
- Chloraceton**, Nichtdarstellbarkeit der Zimmtsäure aus dems. (Kraut) 106, 162.
- Chloracetyl**, : : absolutem Natriumäthylat (Wanklyn) 107, 261.

- Chlorätheral* = Aethylenoxychlorür (Lieben) 106, 17; isomer mit Bichloräther (v. Dems.) 106, 16.
- Chloräthyl*, :: Essigäther (Friedel) 107, 505.
- Chloral* aus Trichloracetal (Paterno) 106, 64.
- Chloralhydrat*, Detonation bei Darstellung dess. (Streit u. Franz) 108, 61.
- Chloramidosalylsäure* (Hübner u. Biedermann) 106, 170.
- Chlorammonium* s. a. Ammoniumchlorür u. Salmiak.
- Chlorantimon*, Fünffach-, :: Acetylen (Berthelot u. Jungfleisch) 108, 101.
- Chlorbenzyl*, :: Jodwasserstoffsäure (Lieben) 107, 119.
- Chlorberyllium*, Darstellung und Spectrum dess. (Klatzo) 106, 230.
- Chlorcadmium*, :: wasserhaltigem Schwefelnatrium - Schwefeleisen (Schneider) 108, 29.
- Chlorcalcium* zur Darstellung künstlicher Pyroxene und Peridote (Lechartier) 106, 245; in Lösung zur Gewinnung des Zinks auf nassem Wege (Jungkann) 106, 133.
- Chlorcyan*, :: Ammoniak (Erlenmeyer) 106, 63.
- Chlordidym* (Zschiesche) 107, 77.
- Chlordinitrobenzol* aus Chlorbenzol und Dinitrophenol (Clemm) 108, 320; Dinitranilin aus dems. (v. Dems.) 108, 320.
- Chlorjod*, essigsaures (Schützenberger) 107, 108.
- Chlorjodplatin* (Kämmerer) 106, 250.
- Chlorit*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Chlorkalk*, :: Anilin (Perkin) 107, 61; Rückstände der Fabrikation zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarrückständen (Schaffner) 106, 90; zur Stickstoffbereitung aus Ammoniaksalzen und thierischen stickstoffhaltigen Stoffen (Calvert) 108, 317.
- Chlorkohlenoxyd* und Ammoniak zur Synthese des Guanidins (Bouchardat) 108, 316.
- Chlorkohlensäureäther* zur Darstellung aromatischer Säuren (Würtz) 107, 425; und Monobromnaphtalin, :: Natriumamalgam (Eghis) 107, 384.
- Chlorkohlenstoff*, Synthese des Julin'schen und Chloride des Acetylens (Berthelot u. Jungfleisch) 108, 101; :: Kohlenoxyd und Kohlensäure (Schützenberger) 107, 122; :: Phosphorsuperchlorid (Rathke) 108, 326; Doppelt-, :: Schwefelsäureanhydrid (Schützenberger) 107, 383; schwefligsaurer, :: Zinkäthyl (Ilse) 106, 247; :: Selen (Rathke) 108, 243; :: Selenphosphor (v. Dems.) 108, 327; :: Selenwasserstoff (v. Dems.) 108, 329 u. 332; :: Zink (Schützenberger) 107, 122.
- Chlorkupfer* s. Kupferchlorid.
- Chlornatrium* s. Kochsalz.
- Chloroxynaphtalinsäure* (Gräbe) 108, 48.
- Chloroxynaphtochinon* (v. Dems.) 108, 49.
- Chlorphosphor*, Fünffach- s. Phosphorsuperchlorid.

- Chlorpropionsäure*, Darstellung der reinen (Buchanan) 106, 255.
- Chlorschwefel*, :: Selen (Rathke) 108, 242.
- Chlorschwefelkohlenstoff*, :: Amylen (v. Dems.) 108, 327; Darstellungsmethoden dess. (v. Dems.) 108, 326.
- Chlorselen*, :: Selen (v. Dems.) 108, 242.
- Chlorsilicium*, Siliciumoxychlorür aus dems. (Friedel u. Ladenburg) 107, 247.
- Chlorsilber*, Nichtflüchtigkeit dess. (Miller) 106, 503.
- Chlortoluol* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 265.
- Chlortoluol-Bichlorid* (v. Dems.) 108, 265.
- Chlortoluol-Trichlorid* (v. Dems.) 108, 271.
- Chlortolyl*, Dixyl aus dems. (Vollrath) 106, 48.
- Chlortrinitrobenzol* (Clemm) 108, 319.
- Chlorwasserstoff* s. Salzsäuregas.
- Chlorwasserstoffsäure* s. Salzsäure.
- Chlorzink* zur maassanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure (Trommsdorff) 108, 403.
- Cholesterin* im Wollfett (Märcker u. Schulze) 108, 193.
- Chondrin*, :: Schwefelsäure und Barythydrat (Otto) 107, 506.
- Chondrite* (Meteorsteine), Structur ders. (vom Rath) 108, 165.
- Chrom*, Anhydrid des dreifach essigsauren (Schützenberger) 107, 124; in basaltischen und doleritischen Gesteinen (Petersen) 106, 80; Verbind. dess. mit Tyrosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 45.
- Chromacetyl* und Bittermandelöl, Zimmtsäure aus dems. (Kraut) 106, 162.
- Chromalaun*, Verwerthung dess. (Jean) 107, 187.
- Chrom-Essigsäure*, neue Verbindung ders. (Schützenberger) 107, 124.
- Chromidcyankalium*, :: Natriumamalgam (Descamps) 107, 289.
- Chromocyankalium* (v. Dems.) 107, 289.
- Chromometrie* s. Colorimetrie.
- Chromophyllit* im Schalstein (Petersen) 106, 147.
- Chromoxyd* aus Chromalaun (Jean) 107, 187.
- Chrompicotit* von Dun Mountain (Petersen) 106, 137.
- Chromsäure* zur Oxydation der Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 107, 186; :: Propylglykol (Schorlemmer) 107, 264; zur quantitativen Best. des Selen in organischen Substanzen (Rathke) 108, 323.
- Chromsäurechlorid*, :: Benzol (Carstanjen) 107, 331.
- Chromsuperchlorid*, Siedepunkt dess. (Thorpe) 106, 380.
- Chrysanilin*, :: Jodäthyl (Hofmann) 107, 460; Methylalkohol und Jodmethyl (v. Dems.) 107, 458.
- Chrysogen*, Photen durch Insolation aus dems. (Fritzsche) 106, 275 u. 277.
- Chrysokoll* im Cyanochalcit (Hermann) 106, 66.
- Chrysophansäure*, Vorkommen im Pflanzenreiche (Rochleder) 107, 374.
- Chrysotoluidin*, ob identisch mit Chrysanilin (Hofmann) 107, 461.
- Church, Meteorit von Griqua-Stadt in Südafrika, 106, 379.
- Cinchonetin* (Caventou u. Willm) 108, 62.

- Cinchonidin*, vierfach-weinsaures (Hesse) 106, 62.
- Cinchonin*, :: übermangansaurem Kali (Caventou u. Willm) 108, 62.
- Cinnamein*, Benzylalkohol aus dems. (Kachler) 107, 308.
- Citrakonsäure*, Kalksalz ders. (Kämmerer) 106, 250.
- Citronensäure*, Basicität ders. (v. Dems.) 106, 219; Constitution ders. (Rochleder) 106, 305; Doppelsalze ders. (Fleury) 107, 319; :: Natriumamalgam (Rochleder) 106, 320; Salze ders. (Kämmerer) 106, 214; in den Weichselbaumblättern (Rochleder) 107, 386.
- Cladonia rangifera*, Branntwein aus ders. (Stenberg) 106, 416.
- Classen, A., Traubenanalysen, 106, 9.
- Claus, Tartronsäure aus Traubenzucker, 106, 125.
- Clemm, C., über die der Pikrinsäure und dem Dinitrophenol entsprechenden Haloïdverbindungen und deren Derivate, 108, 319.
- Clermont, P. de, ein neuer mit dem Caprylalkohol isomerer Alkohol, 106, 184.
- Cochenille*, Analyse ders. (Méné) 106, 314; zur Glimmerbronze (Cech) 107, 294.
- Colbertia ovata*, Versteinering des Holzes (Oudemans) 106, 54.
- Coloräquivalenz* der Ferridacetatlösungen (Müller) 106, 350.
- Colorimetrie*; Darstellung und Zusammensetzung der untersuchten Ferridacetatlösungen (v. Dems.) 106, 340.
- Colorimetrische* Proben bei Bestimmung des Ammoniaks unter Anwendung des Nessler'schen Reagens (Trommsdorff) 108, 401; — — der Salpetersäure im Brunnenwasser (v. Dems.) 108, 412; — — der salpetrigen Säure in dems. (v. Dems.) 108, 406.
- Columbit*, Krystallform dess. (Hermann) 107, 151.
- Commaille, A., Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor, 108, 97; die im Saft der Melonen enthaltenen Kohlenhydrate, 107, 255.
- Complementär-Colorimeter* (Müller) 106, 321.
- Conglutin* im Maissaamen (Ritthausen) 106, 488; :: Schwefelsäure (v. Dems.) 107, 218, 221 u. 232.
- Copernicia cerifera*, Canaüba-Wachs aus ders. (Story-Maskelyne) 107, 62.
- Cossa, A., über die Löslichkeit des kohlen-sauren Kalks in kohlen-saurem Wasser, 107, 125; Einfluss des Wassers auf einige Silicat-gesteine, 106, 381.
- Crotonaldehyd*, Synthese dess. (Paterno u. Amato) 107, 507.
- Cumarin*, Vorkommen und Constitution (v. Dems.) 106, 300.
- Cumarsäure*, Vorkommen und Constit. ders. (Rochleder) 106, 300.
- Cumidin*, :: Anilin (Hofmann u. Martius) 107, 458.
- Cuproxchlorid* s. Kupferoxchlorid.
- Curcuma* zur Glimmerbronze (Cech) 107, 295.
- Curcumapapier* zur Bestimmung der Kohlensäure (Gottlieb) 107, 488.
- Curcas purgans*, Octylalkohol aus dem Oele ders. (Silva) 107, 125.
- Cyan*, Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen, analoge Doppelsalze dess. (Descamps) 107, 287.

- Cyanallylamin*, Nichtidentität mit Sinnamin (Hofmann) 108, 292.
- Cyanamid*, Nichtbildung dess. aus Sulfoharnstoff (v. Doms.) 108, 295.
- Cyaneisenblau*, Erkennung auf Garn und Geweben (Stein) 107, 325.
- Cyankalium*, zur Darst. der Propionsäure (Linnemann u. Siersch) 106, 172; :: binitrirtem Naphtol (Hlasiwetz) 107, 116; :: Kobaltcyanürhydrat (Descamps) 107, 287; zur Entfernung von Silberflecken (Böttger) 107, 50; :: Trinitrokresol (v. Sommaruga) 107, 116.
- Cyankupfer* s. Kupfercyanid.
- Cyanmetalle*, gepaarte, Verbindungen ders. mit Ammoniak (Gintl) 108, 109; lösliche und Guajakinctur, :: Kupfersalzlösungen (Schönbein) 106, 264.
- Cyanochalcit*, ein neues Mineral (Hermann) 106, 65.
- Cyansäure*, Eigenschaften ders. (Troost u. Hautefeuille) 107, 269; Verbrennungswärme ders. und ihrer Isomeren (v. Doms.) 108, 121.
- Cyansäureäther* s. a. Aethylcyanat.
- Cyanursäure*, Verbrennungswärme ders. (Troost u. Hautefeuille) 108, 122.
- Cyanwasserstoffsäure*, :: Eisenoxyduloxyd (Lefort) 108, 192; (Formonitrit), :: Essigsäure (Gautier) 107, 249; Jodstärke als höchst empfindliches Reagens auf dies. (Schönbein) 106, 269; :: Jodwasserstoffsäure (Berthelot) 107, 276; und Guajakinctur, :: Kupfersalzlösungen (Schönbein) 106, 264; directe Synthese ders. (Berthelot) 107, 272; spontane Zersetzbarkeit ders. (Schönbein) 106, 269.

D.

- Dämpfe* verschiedener Stoffe und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 4.
- Dahlia* s. Georgina.
- Dambonit* im Kautschuck von Gabon (Girard) 107, 266.
- Dambose* aus Dambonit (v. Doms.) 107, 268.
- Dampfdichte* des Calomels (Debray) 107, 254; der Cyansäure (Troost u. Hautefeuille) 107, 269; des Dioxymethylens (Hofmann) 107, 419; des Jodsiliciums (Friedel) 107, 246; des Patchoulicamphers (Gal) 107, 182; des Rutylen (Bauer u. Verson) 107, 53; des Schwefelsäureoxychlorids (Williams) 108, 125; des Siliciumoxychlorids (Friedel u. Ladenburg) 107, 248; des Vanadiumtetrachlorids (Roscoë) 108, 305; s. a. spezifisches Gewicht.
- Darling, W. H., über das Dimethyl, 106, 507.
- Debray, Dampfdichte des Calomels, 107, 254; Darstellung des sublimirten Goldchlorids, 108, 312.
- Delafontaine, M., über den Perubalsam, 107, 314.
- Demidowit, Analyse dess. (Nordenskjöld) 106, 66.
- Descamps, über den Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen analoge Cyandoppelsalze, 107, 287.
- Destillirtes Wasser* s. Wasser, destillirtes.

- Deville, H. Sainte-Claire, Darstellung krystallisirten Niobiums und Kohlenstickstoffniobiums, 106, 155.
- Dexter, die Sulfate des Antimonoxyds, 106, 134.
- Di . . . s. a. Bi . . .*
- Diabas*, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 147.
- Diacetamid* (Linnemann) 107, 191; (Gautier) 107, 250.
- Diacetyltoluylendiamin* (Koch) 107, 381.
- Diäthoxalsäure* (Frankland u. Duppa) 106, 419.
- Diäthylamin* aus Propionitril (Linnemann) 106, 177.
- Diäthylsulfoharnstoff*, Entschwefelung dess. (Hofmann) 108, 288.
- Diamidbenzol* aus Dinitrophenylsäure (Gauhe) 106, 127.
- Diamidxylo* (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 44.
- Diamylen*, freiwillige Umänderung des in Flaschen aufbewahrten (Bauer u. Verson) 107, 52.
- Diamylenoxyd*, Veränderung dess. durch Sauerstoffaufnahme (v. Doms.) 107, 52.
- Diamyloxalsäure* (Frankland u. Duppa) 106, 423.
- Diaspor*, Phosphorsäuregehalt dess. (Hermann) 106, 70.
- Diastase* s. a. Gerstenmalzauszug.
- Diazobenzol*, schwefelsaures, :: Rhodankalium und geschmolzenem Phenol (Clemm) 108, 320.
- Diazotoluol*, salpetersaures und schwefelsaures (Kürner) 108, 107.
- Dibrommethyltoluol* (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 46.
- Dibromstyrolen* (Berthelot) 107, 176.
- Dibromxylo* (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 46.
- Dichloracetal*, Dichloraldehyd aus dems. (Paterno) 106, 313.
- Dichloracetylen*, Julin'scher Chlorkohlenstoff aus dems. (Berthelot u. Friedel) 108, 104.
- Dichloraldehyd* aus Dichloracetal (Paterno) 106, 313.
- Dichloroxyphenylschwefelsäure* (Kolbe u. Gauhe) 106, 224.
- Dichlortoluol-Dichlorid* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 268.
- Dichte* s. Specificisches Gewicht.
- Dicyandiamid* aus normalem Sulfoharnstoff (Hofmann) 108, 296.
- Dicyandiamidin*, salzsaures (v. Doms.) 108, 296.
- Didym*, Verbindungen dess. (Zschiesche) 107, 74; und Lanthan, Trennung vom Cer (v. Doms.) 107, 68; s. a. Ceritbasen.
- Didymoxyd*, Atomgewicht dess. (v. Doms.) 107, 76; Trennung vom Lanthanoxyd (v. Doms.) 107, 70.
- Didymoxydul*, Vorkommen im Mineralreiche (Hermann) 107, 140 u. 142;
- Didymoxydul-Thalliumoxydul*, schwefelsaures (Zschiesche) 107, 100.
- Didymsuperoxyd* (v. Doms.) 107, 74.
- Dihydroxyl-Chinin* (Kerner) 108, 183.
- Dijodparaoxybenzoësäure*, Unterschied von der Dijodsalicylsäure (Liechti) 108, 161.
- Dijodsalicylsäure* (v. Doms.) 108, 141 u. 147; Unterschied von Dijodparaoxybenzoësäure (v. Doms.) 108, 161.

- Diisopropylamin* (Siersch) 106, 176.
- Dimethoxalsäure* (Frankland u. Duppa) 106, 421; identisch mit Acetonsäure und Oxyisobuttersäure (Morkownikoff) 106, 124.
- Dimethyl*, Darstellung und Nachweis der Identität dess. mit Aethylhydrür (Darling) 106, 507 u. 508.
- Dimethylbenzol* aus Aethylbenzol (Berthelot) 107, 179; Styrolen aus dems. (v. Dems.) 107, 177; Verschiedenheit dess. vom Xylol (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 47.
- Dimethylrosanilin*, Jodhydrat dess. (Hofmann u. Girard) 107, 477.
- Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid* (Schneider) 108, 38.
- Dinitranilin* aus nitrirtem Brombenzol und Chlordinitrobenzol (Clemm) 108, 320.
- Dinitroamidxylo*l aus Trinitroxylol (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 46.
- Dinitromethyltoluol*, β -Modification und Reductionsproducte dess. (v. Dems.) 106, 44 u. 45.
- Dinitronaphtol* [Naphtalingelb] (Hofmann) 107, 449.
- Dinitrophenol*, die dems. entsprechenden Haloidverbindungen und deren Derivate (Clemm) 108, 319.
- Dinitrophenyl* bei Darstellung des Phenylbrauns (Bolley) 108, 361.
- Dinitrodiphenylamin* aus Anilin und Bromdinitrobenzol (Clemm) 108, 320.
- Dinitrophenylsäure*, Diamidbenzol aus ders. (Gauhe) 106, 127.
- Dinitroxylo*l, Reductionsproducte dess. (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 44.
- Dioplas*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 161.
- Dioxy-Dihydro-Chinin* [Dihydroxyl-Chinin] (Kerner) 108, 185.
- Dioxymethylen* (Hofmann) 107, 417.
- Dioxyretisten* (Fritzsche) 106, 290.
- Diphenylsulfocarbamid*, Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte dess. (Hofmann) 108, 133; alkoholische Lösung dess., :: alkoholischer Jodlösung (v. Dems.) 108, 130; aus Melanilin (v. Dems.) 108, 139; halbgeschwefeltes Phenylurethan aus dems. (v. Dems.) 107, 306; :: Toluidin und Bleioxyd (v. Dems.) 108, 137.
- Dixylyl* (Ahrens) 106, 48; ein diesem ähnlicher Kohlenwasserstoff aus Chlortolyl (Vollrath) 106, 48.
- Ditoluylsulfocarbamid*, :: Toluidin (Hofmann) 108, 138.
- Dolerit*, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 79 u. 149.
- Dolomit*, Löslichkeit in kohlensaurem Wasser (Cossa) 107, 126.
- Dolomitischer Kalkstein* von Cheynov bei Tabor in Böhmen, Analyse dess. (Hoffmann) 106, 361.
- Doppelpath*, isländischer, Löslichkeit dess. in kohlensaurem Wasser (Cossa) 107, 126.
- Dorest*, C., Vorkommen von Stärkemehl im Eigelb, 106, 315.
- Drehungsvermögen* s. Polariskopisches Verhalten.

- Driburger Trinkquelle*, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 216 u. 217.
Duppa s. Frankland.

E.

- Eghis*, A., Synthese der Naphtalincarboxylsäure, 107, 384.
Eichenspinner, chinesischer s. Jama-may-Seide.
Eigelb, Stärkemehlgehalt dess. (Dorest) 106, 315.
Eidotter, Luteïn aus dems. (Thudichum) 106, 414.
Eisen, Gasgehalt des auf elektrolyt. Wege abgeschied. (Lenz) 108, 438; Gehalt der Glassorten und Einfluss dess. auf die Umfärbung ders. durch Insolation (Gaffield u. Bontemps) 108, 358; Trennung von Kobalt und Nickel (Petersen) 106, 143; Nickeleisen des Meteoriten von Griqua-Stadt (Church) 106, 380; :: schmelzender Pottasche und Schwefel und Soda und Schwefel (Schneider) 108, 16; Trennung von der Titansäure (Streit u. Franz) 108, 65, 75 u. 76; Gehalt der Turmaline (Rammelsberg) 108, 175; Zinklegirung (Bayer) 106, 501; (Oudemans) 106, 56; und Zirkon, Trennung ders. von Titansäure (Streit u. Franz) 108, 65.
Eisenchlorid, :: Aether (Kachler) 107, 315.
Eisenoxyd, essigsäures s. a. Ferridacetat; Verbindung mit Kali (Schneider) 108, 18; Abhängigkeit der Zusammensetzung seiner Verbindungen von der Zusammensetzung der Lösungen (Müller) 106, 329; niobsäures (Rammelsberg) 108, 93; schwefelsäures, :: Palladium-Wasserstoff (Böttger) 107, 43.
Eisenoxyd-Beryllerde, schwefelsäure (Klatzo) 106, 237.
Eisenoxydul, :: Goldchlorid (Rammelsberg) 108, 175; Gehalt der Turmaline (v. Dems.) 108, 175; kohlenäures, Gehalt verschiedener Stahlquellen (Fresenius) 107, 199, 205, 206, 213, 215 u. 216.
Eisenoxydul-Ammoniak, schwefelsäures und Jodkaliumkleisterlösung als Reagens auf Wasserstoffsperoxyd (Struve) 107, 503.
Eisenoxyduloxyd, Salze dess. (Lefort) 108, 191.
Eisensesquisulfuret als Sulfosäure (Schneider) 108, 16.
Eiweiss [Proteinstoffe] des Hafers (Kreusler) 107, 17; aus Hühner-eiern, Asparagin aus dems. (v. Dems.) 107, 240.
Eiweissartige Substanzen, Aufsaugung ders. und die Peptontheorien (Brücke) 107, 119.
Elektrisches Licht s. Licht.
Elektrirmaschinen, wirksamstes Amalgam für dies. (Böttger) 107, 47.
Elektrolyse des Wassers mit Antimon und Palladium als Kathode (v. Dems.) 107, 42 u. 43; — — mittelst Nickel als Kathode (Raoult) 108, 318; — — Eisen (Lenz) 108, 438; — — Palladium (Graham) 106, 426; (Poggendorff) 108, 232; der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure (Gore) 108, 227.
Elektrosynthese der Blausäure (Berthelot) 107, 272.

- Elementaranalyse* chlorhaltiger Substanzen mit Quecksilberoxyd (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 269.
- Elemente*, System ders. nach ihren Atomgewichten und ihren chemischen Functionen (Mendeleeff) 106, 251.
- Elodea canadensis*, Sauerstoffentwicklung im künstlichen Lichte (Prillieux) 107, 442.
- Emodin* (Rochleder) 107, 374, 377 u. 379.
- Emulsin* und Amygdalin, :: mit Kupferlösung benetztem Guajakpapier (Schönbein) 106, 266.
- Enargit* aus Californien, Analyse dess. (Root) 106, 191.
- Entschwefelung* s. Schwefel.
- Eozoongestein* von Raspenau in Böhmen, Analyse dess. (Hoffmann) 106, 356.
- Erbsenlegumin*, :: Schwefelsäure (Ritthausen) 107, 219.
- Erlenmeyer, E., Synthese des Guanidins, 106, 63.
- Esche* s. *Fraxinus excelsior* L.
- Essigäther*, :: Chloräthyl (Friedel) 107, 505; aus dreifach essigsaurem Jod (Schützenberger) 107, 109; :: Natrium (Wanklyn) 106, 220; :: absolutem Natriumäthylat (v. Doms.) 107, 261; aus dem Zuckersaft der Rübe (Pierre u. Puchot) 108, 191.
- Essigsäure*, :: Acetonitril (Gautier) 107, 249; aus Acetylen (Berthelot) 108, 127; Scheidung von Ameisensäure (Barfoed) 108, 14; Verbindungen ders. mit Aldehyden der Benzolderivate (Rochleder) 106, 300; :: Blausäure (Gautier) 107, 249; Verbindung mit Chrom (Schützenberger) 107, 124; :: Ferridacetalösungen (Müller) 106, 324 u. 331; und Jod, :: unterchloriger Säure (Schützenberger) 107, 108; Verbindung mit Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 468; aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102; aus der Phloretinsäure (Barth) 107, 405; :: Propionitril (Gautier) 107, 250; aus Propylglykol (Schorlemmer) 107, 264; :: mit Quercitron und Wau gefärbten Stoffen (Stein) 107, 322; zur Darstellung der reinen Titansäure (Streit u. Franz) 108, 73 u. 74; wasserfreie s. Essigsäureanhydrid; aus dem Gerbstoff der Weichselrinde (Rochleder) 107, 402.
- Essigsäureäthyläther* aus dreifach essigsaurem Jod (Schützenberger) 107, 109; s. a. Essigäther.
- Essigsäureanhydrid*, Aethylalkohol aus dems. (Linnemann u. Siersch) 106, 171; :: Inulin (Ferrouillat u. Savigny) 107, 434; :: Rhamnegin (Schützenberger) 107, 266; :: Toluyldiamin (Koch) 107, 381; :: Zuckerarten (Schützenberger) 107, 437.
- Essigsäure-Capryläther* (de Clermont) 106, 185.
- Essigsäure-Styroläther* (Berthelot) 107, 176.
- Etherzilin* (Pyroxylin), :: Schwefelsäure (Gintl) 107, 480.
- Euklas*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Euxenit*, Krystallform dess. (Hermann) 107, 152; Rammelsberg's Analyse dess. (v. Doms.) 107, 153.

F.

- Färbeversuche* mit Jama-may-Seide (Bolley) 108, 372.
- Farbstoffe*, Absorptionsspectra ihrer Lösungen (Thudichum) 106, 415; Anilinblau (Perkin) 107, 61; Aniligrün (Hofmann u. Girard) 107, 462; Brocatkrystallfarben aus Glimmer (Cech) 107, 291; Cochenille und Kermes (Mène) 106, 314; Chrysanilin (Hofmann) 107, 458; chemische Erkennung ders. auf Garnen und Geweben (Stein) 107, 321; der Gelbbeeren (Schützenberger) 107, 265; Guajak (Schmid) 107, 60; der Jama-may-Seide (Bolley) 108, 369; Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 462; gelber des Krapps (Rochleder) 107, 120; Luteïn (Thudichum) 106, 414; Mauveïn aus Runge's Blau (Perkin) 107, 62; Naphtalinroth (Hofmann) 107, 449; Phenylbraun (Bolley) 108, 359; der Rhamnusbeeren (Stein) 106, 1; Runge's Blau (Perkin) 107, 61; Violanilin (Hofmann) 107, 454; Xylidinroth (v. Dems.) 107, 455; Xylidol (Rommier) 107, 120; Zink schwarz zu färben (Böttger) 107, 46.
- Fasern* s. Pflanzenfasern und Wolle.
- Feldspath*, natron- und kalkhaltiger (Ludwig) 108, 311; :: Wasser (Cossa) 106, 382.
- Feldspathporphyr*, :: Wasser (v. Dems.) 106, 382.
- Felsitporphyr*, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 148.
- Fensterglas* s. Glas.
- Fergusonit* von verschiedenen Fundorten, vergleichende Analysen (Hermann) 107, 129 u. 135.
- Ferment* s. Hefe und Gährung.
- Ferreira spectabilis*, ein Bestandtheil des Harzes ders. (Gintl) 106, 116.
- Ferridacetat-Lösungen*, Studien über Affinität in denselben ohne Veränderung des Aggregatzustandes (Müller) 106, 321; chromometrische Untersuchungen ders. (v. Dems.) 106, 340; Coloräquivalenz ders. (v. Dems.) 106, 350; Einfluss der Zeit auf dies. (v. Dems.) 106, 335.
- Ferridcyan*, analoge Cyandoppelsalze (Descamps) 107, 287.
- Ferridcyankalium*, :: ammoniakalischer Silbersalzlösung (Gintl) 108, 110 u. 114.
- Ferrocyan*, analoge Cyandoppelsalze (Descamps) 107, 287.
- Ferrocyankalium* zur Titrirung des Zinks (Renard) 106, 256.
- Ferrouillat u. Savigny, über die Acetyl-derivate des Inulins, 107, 434.
- Ferstl, Analyse der Jodquelle von Luhatschowitz, 107, 256.
- Fett* zur Erzeugung einer schönen Patina auf Bronze (Magnus) 107, 498; Bestimmung dess. in der Schafwolle (Märcker u. Schulze) 108, 194; Trennung dess. von den Seifen in der Wolle (v. Dems.) 108, 194, 198 u. 201.
- Fettkohole*, Darstellung ders. aus ihren Anfangsgliedern (Linnemann u. Siersch) 106, 171.
- Fettsäuren*, Aminamide ders. (Linnemann) 107, 191.

- Fettsäure-Reihe*, Nitrile ders., :: organischen Säuren (Gautier) 107, 249.
Fettschweiss der Schafwolle s. Wollfett und Wollschweiss.
- Feuerstein*, Verhalten dess. in der Hitze des Porcellanofens (Rose) 108, 215.
- Feuchtigkeit* s. hygroskopisches Wasser.
- Fibrin* aus Maissaamen (Ritthausen) 106, 472 u. 474.
- Fibroin* der gewöhnlichen und Jama-may-Seide (Bolley) 108, 365.
- Filhol u. Mellier, Jod, :: einigen Schwefelverbindungen, 107, 186.
- Filtrirpapier*, Ammoniakgehalt dess. (Trommsdorff) 108, 399.
- Fittig, W. Ahrens u. L. Mattheides, über Xylol und Methyltoluol, 106, 43.
- Fittig u. Brückner, über das Mesitylen, 106, 36.
- Fittig, R. u. E. v. Furtenbach, über das Mesitylen, Uvitinsäure und Trimesinsäure, 106, 40.
- Fittig u. J. Storer, über das Mesitylen, 106, 36.
- Fittig u. Velguth, über Mesitylen, Isoxylol und dessen Derivate, 106, 186.
- Flechten*, Aschenanalysen ders. (Weigelt) 106, 206; Rennthierflechte zur Branntweinfabrikation (Stenberg) 106, 416.
- Flechtensäure*, eine neue (Patellarsäure), in *Parmelia scruposa* (Weigelt) 106, 193.
- Fleck, H., Bestimmung der Salpetersäure in den Brunnenwässern, 108, 53.
- Flecke*, bewährteste Mittel zur Entfernung verschiedener von Leinen und Baumwolle (Büttger) 107, 50.
- Fleury, neue Methode zur Bildung von Weinsäuredoppelsalzen, 107, 319.
- Fluor*, Verbindung dess. mit Mangan (Nicklès) 106, 384; Verbindung dess. mit Tantal (Rammelsberg) 107, 340; Gehalt der Turmaline (v. Dems.) 108, 174.
- Fluorberyllium* und Verbind. mit Fluormetallen (Klatzo) 106, 230.
- Fluorescenz* der Naphtalinrothlösungen (Hofmann) 107, 451; des Photens (Fritzsche) 106, 275.
- Fluoride* s. Fluor.
- Fluorkalium*, Verbindungen dess. mit Niobfluorid und -oxyfluorid (Rammelsberg) 108, 82 u. 84.
- Fluorkalium-Fluorwasserstoff* zur Darstellung der wasserfreien Flusssäure (Gore) 108, 220.
- Fluorsilber*, :: Wasserstoff in der Hitze (v. Dems.) 108, 223.
- Fluortitankalium*, Titansäure aus dems. (Streit u. Franz) 108, 66.
- Fluorwasserstoffsäure*, über dies. (Gore) 108, 288; wasserfreie (v. Dems.) 106, 437; 108, 220.
- Flusssäure* s. Fluorwasserstoffsäure.
- Flusswasser*, Wasserstoffsuperoxydgehalt dess. (Struve) 107, 503; s. a. Wässer.
- Formacetamid* (Gautier) 107, 249.

Formonitrit s. Blausäure.

Frankland u. Duppa, über Säuren der Milchsäure-Reihe, 106, 417;
Verhalten des Zinkäthyls zu Sauerstoff, 106, 448.

Franz, Darstellung des Strontium, 107, 253.

Franz, B. s. G. Streit.

Fraginus excelsior L., einige Bestandtheile ders. (Gintl) 106, 489.

Fremy's Osmiamidverbindung, :: thierischen Geweben (Owsjannikow)
108, 186.

Fresenius, R., chemische Untersuchung des Lammscheider Mineral-
Brunnens, 107, 206; Analyse des Tönnissteiner Heilbrunnens und
des Tönnissteiner Stahl-Brunnens im Brohl-Thale, 107, 193.

Friedel, Bildungsweise des Acetylnylbenzols und über die Homologen
des Acetylens, 108, 99; über den chemischen Vorgang bei der
Aetherification mit Salzsäure, 107, 504; über Jodsilicium und Sili-
ciumjodoform, 107, 245.

Friedel, C. u. A. Ladenburg, über ein Oxychlorür des Silicium,
107, 247; Derivate des Radicals Silicoallyl, 106, 180.

Fritzsche, J., Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe [Phosen und
Photen], 106, 274.

Fünffachchlorphosphor s. Phosphorsuperchlorid.

Fuchsin zur Glimmerbronze (Cech) 107, 294.

Funken, elektrische s. Elektrolyse.

Furtenbach, E. v. s. R. Fittig.

Fuscophlobaphen aus der Weichselrinde (Rochleder) 107, 391.

G.

Gährung, alkoholische, durch die Mikrozyrna der Leber (Béchamp)
107, 447; verschiedener Zuckersäfte (Pierre u. Puchot) 108, 191;
Einfluss der Zufuhr oder Entziehung des Wassers auf die Hefenzellen
(Wiesner) 106, 252; Wasserstoffsperoxyd als Mittel, die ferment-
artige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen (Schönbein)
106, 257; s. a. Hefe.

Gährungsbutylalkohol (Lieben u. Rossi) 107, 432.

Gaffield, über die Färbung der Gläser unter dem Einflusse des Son-
nenlichts, 108, 356.

Gal, über eine dem Borneocampher homologe Verbindung [Patchouli-
campher], 107, 182.

Gallussäure, Constitution ders. und ihres Alkohols und Aldehyds
(Rochleder) 106, 298 u. 299; :: concentrirter Schwefelsäure
(Löwe) 107, 296.

Galvanismus s. Elektrolyse.

Garne und Gewebe, chemische Erkennung der Farben auf dens. (Stein)
107, 321.

Gasgehalt des auf elektrolytischem Wege abgeschiedenen Eisens (Lenz)
108, 438; — des Nickels (Raoult) 108, 318; — des Palladiums

- (Graham) 106, 426; (Böttger) 107, 41; (Poggendorff) 108, 232.
- Gauhe, F., über Diamidbenzol, 106, 127; s. a. Kolbe.
- Gautier, Einwirkung organischer Säuren auf die Nitrile der Fettsäure-Reihe, 107, 249.
- Geilnauer Mineralquelle, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 216.
- Gelbbeeren, über die Farbstoffe ders. (Schützenberger) 107, 265; s. a. Rhamnusbeeren.
- Georgina purpurea, Inulin aus ders. (Ferrouillat u. Savigny) 107, 434.
- Georg-Victorquelle zu Wildungen, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 217.
- Gerbstoff, Kastanien-Gerbstoff (Rochleder) 106, 296; der Weichselrinde (v. Dems.) 107, 398 u. 400.
- Gewebe, chemische Erkennung der Farben auf dens. (Stein) 107, 321; Fleckenreinigung (Böttger) 107, 50; thierische, :: Fremy's Osmiamidverbindung (Owsjannikow) 108, 186.
- Gewicht, specifisches s. Specifisches Gewicht und Dampfdichte.
- Gewichtszunahme bei Verbrennungen durch einen Vorlesungsversuch zu zeigen (Kolbe) 107, 500.
- Gibbsit von Chester-County in Pennsylvanien, Analyse dess. (Hermann) 106, 68.
- Gill, C. H. u. E. Meusel, Oxydationsproducte des Paraffins, 107, 101.
- Gintl, W. F., Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak, 108, 109; über einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis*, *Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergiae*, 106, 116; über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L., 106, 469; Modification des Pyknometers, 108, 118; über die chemische Constitution des Pyroxylins, 107, 478; über Ratanhin und seine Verbindungen, 108, 416.
- Girard, A., über einen neuen flüchtigen und zuckerartigen Körper in dem Kautschuck von Gabon, 107, 286; über Oxydation der Pyrogallussäure, 108, 312.
- Girard, Ch. s. A. W. Hofmann.
- Gladstone, einige stickstoffhaltige Phosphorverbindungen, 106, 442.
- Glas, Färbung dess. unter dem Einflusse des Sonnenlichts (Gaffield) 108, 356; Verplatiniren dess. (Böttger) 107, 43.
- Glaser, Abkömmlinge der Zimmtsäure, 106, 158.
- Glimmer zu Brocat-Krystallfarben (Cech) 107, 291.
- Gliadin des Hafers (Kreusler) 107, 27; des Maissaamens (Ritthausen) 106, 471; s. a. Kleber.
- Glutaminsäure (v. Dems.) 106, 445; 107, 218, 221, 222 u. 232; Nicht-erlangung aus thierischen Proteinstoffen (Kreusler) 107, 244; aus Rübenmelasse (Ritthausen) 107, 240.
- Glutansäure (v. Dems.) 107, 239.
- Glutencasein aus Hafer (Kreusler) 107, 34.

- Glutenfibrin*, Unterschiede dess. vom Maisfibrin (Ritthausen) 106, 487.
- Glutin* aus Hafer (Kreusler) 107, 17.
- Glutz*, L., über Oxysulfobenzid, 106, 156.
- Glycerin*, :: Ameisensäure und Oxalsäure (Tollens u. Henniger) 107, 183 u. 184.
- Glykokoll*, Nichtbildung aus Chondrin (Otto) 107, 506.
- Glykolsäure* aus Acetylen (Berthelot) 108, 127; aus Harnsäure (Sokoloff) 107, 281.
- Glykose*, Scheidung von der Levulose im Invertzucker (Maumené) 108, 315; s. a. Zucker.
- Glykoside*, Synthese ders. (Schützenberger) 107, 436.
- Gneiss*, pulverisirter, :: Wasser (Cossa) 106, 381.
- Gold*, Affinage dess. mit Chlor (Miller) 106, 503; :: Calomeldämpfen und Quecksilberjodiddämpfen (Debray) 107, 254; unechte Vergoldung von Stahlfedern (Böttger) 107, 49.
- Goldchlorid*, sublimirtes (Debray) 108, 312.
- Gondolo*, Modification des Verfahrens, mittelst Baryt aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff zu bereiten, 107, 252.
- Gore*, G., über den Fluorwasserstoff, 106, 437; 108, 220.
- Gorham*, Analyse des Maismehls, 106, 471.
- Gorup-Besanez*, v., Synthese des Guajacols, 106, 58.
- Gottlieb*, J., Notiz über „von Pettenkofer's“ Methode der Kohlensäurebestimmung, 107, 488.
- Gräbe*, C., über Naphtalin, 108, 48.
- Graham*, Th., Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium, 106, 426.
- Granit*, :: Wasser (Cossa) 106, 382; :: Porcellanofenfeuer (Rose) 108, 215 u. 217.
- Graphitsäure*, Bildung ders. beim Anflösen des Gusseisens in Säuren (Mène) 106, 383.
- Grimaux*, Darstellung des reinen Zimmtsäure-Benzyläthers, 107, 127.
- Gruber*, v. s. Otto.
- Guajacol*, Synthese dess. (v. Gorup-Besanez) 106, 58.
- Guajak*, :: Wasserstoffsperoxyd (Schmid) 107, 60; (Schönbein) 106, 257.
- Guanidin*, mögliche Bildung dess. (Hofmann) 108, 138; Synthese dess. (Erlenmeyer) 106, 63; (Bouchardat) 108, 316; triäthylirtes (Hofmann) 108, 290; triphenylirtes (v. Dema.) 108, 288.
- Gusseisen*, zur Analyse dess. (Mène) 106, 383.

H.

Haar s. Wolle.

Haarröhrchen s. Capillarröhren.

Hämatoïdin, Identität mit Bilirubin und Luteïn (Thudichum) 106, 415.

Härte des Wassers, hydrotimetrische Bestimmung ders. (Trommsdorff) 108, 373.

Häutchen, dünne, aus Maisfibrin (Ritthausen) 106, 484.

- Hafer*, Proteinstoffe dess. [Gliadin und Legumin] (Kreusler) 107, 17.
- Hagenbach, Ed., Anmerkung zu Schönbein's „Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre“, 106, 270.
- Haller Jodquelle, Analyse ders. (Kauer) 107, 256.
- Hamartit* = Hydrofluocerit (Nordenskjöld) 106, 506.
- Harmotom*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Harn, Bestimmung des Jods in dems. (Struve) 106, 502.
- Harnsäure*, :: salpetriger Säure (Sokoloff) 107, 277.
- Harnstoff*, :: Phosgenäther (Wilm u. Wischin) 106, 49; zur Geschichte der geschwefelten (Hofmann) 108, 287; geschwefelter Phenylharnstoff (v. Dems.) 108, 129 u. 133; aus Schwefelcyanammonium (Reinolds) 107, 103; Nichtgewinnung des normalen durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs (Hofmann) 108, 295.
- Hartit* von Oberdorf (Rumpf) 107, 189.
- Harz von *Ferreira spectabilis*, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergiaceae (Gintl) 106, 116; des Perubalsams (Kachler) 107, 313.
- Hauenschild, P., mikroskopische Analyse des Predazzites und Pencatites, 108, 60.
- Haushofer, K., Meteoreisen von der Collina di Brianza, 107, 328; Meteorit von Cranbourne, 107, 330.
- Hautfeuille, P., über die Verbindungswärmen des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs, 107, 429; s. a. Troost.
- Hauyn*, Analyse dess. (Varrentrapp) 106, 367; (Whitney) 106, 365 u. 366; (Rammelsberg) 106, 367; Zusammensetzung dess. (Kennigott) 106, 363.
- Hefezellen*, Einfluss der Zufuhr oder Entziehung des Wassers auf die Lebensthätigkeit ders. (Wiesner) 106, 252; s. a. Gährung.
- Heilbrunnen* s. Mineralwässer.
- Hein, Th. a. E. Ludwig.
- Helenaquelle zu Pyrmont*, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 217.
- Helenaquelle zu Wildungen*, Kohlensäuregehalt ders. (v. Dems.) 107, 217.
- Hemipinsäure* (Liechti) 108, 154.
- Henniger s. Tollens.
- Heptachlortoluole*, isomere (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 281.
- Hermann, R., Analyse des Aeschynits, 107, 153; Cyanochalcit, ein neues Mineral, 106, 65; über den Phosphorsäuregehalt des Diaspors vom Ural, 106, 70; Analyse des Euxenits nach Rammelsberg, 107, 153; Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fergusonits, 107, 129; Analyse des Gibbsit von Chester-County in Pennsylvanien, 106, 68; Analyse des Hydrargillit von Chester-County, 106, 68; über den Hydrargillit von Villa ricca, 106, 72; fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Samarskits, sowie Bemerkungen über die chemische Constitution der Verbindungen der Niobmetalle, 107, 139; Analyse des Wawellit von Chester-County, 106, 68; Analysen des Yttrilmenits, 107, 140.

- Hesse, O., vierfach-weinsaures Chinidin [Cinchonidin] 106, 62; über Rhöadin und Rhöagenin, 108, 58.
- Heteromerie* der Mineralien (Hermann) 107, 151.
- Hexachlortoluole*, isomere (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 277.
- Hexäthylsilicat* (Friedel u. Ladenburg) 107, 248.
- Hexamethylenamin* (Hofmann) 107, 417.
- Hexylen*, α -Modification (Buff) 106, 188; und Stickstoff, :: elektrischen Funken (Berthelot) 107, 274.
- Hexylwasserstoff* (v. Doms.) 108, 255.
- Hlasiwetz, Cyankalium, :: binitrirtem Naphtol, 107, 116.
- Hoffmann, R., dolomitischer Kalkstein von Cheynov bei Tabor in Böhmen, 106, 361; chemische Untersuchung des Eozoongesteins von Raspenau in Böhmen, 106, 356.
- Hofmann, A. W., zur Kenntniss des Chrysanilins, 107, 458; Bemerkungen über die Entschwefelungsproducte des Diphenylsulfocarbamids, 108, 133; zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe, 108, 287; Beiträge zur Kenntniss des Methylaldehyds, 107, 414; über das Naphtalinroth, 107, 449; über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther, 107, 301; Untersuchungen über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther, 108, 129; über die Einwirkung des Jods auf das Thiobenzamid, 108, 297; über das Xylidinroth, 107, 455.
- Hofmann, A. W. u. Ch. Girard, über die chemische Natur des Anilingrüns, 107, 462.
- Hofmann, A. W. u. C. A. Martius, zur Kenntniss der isomeren Xylidine, 107, 456.
- Holz* abgestorbener Bäume, Xylindeyn aus dems. (Rommier) 107, 120.
- Holzfasern* s. Cellulose.
- Holzschwefelsäure* aus Pyroxylin (Gintl) 107, 484.
- Holzversteinern*, eine merkwürdige (Oudemans) 106, 54.
- Holmes, J. D., Verbindungen der Pyrophosphonitrylsäure, 106, 442.
- Homburger Kaiserbrunnen*, Kohlensäuregehalt dess. (Fresenius) 107, 217; Ludwigsbrunnen, Kohlensäuregehalt dess. (v. Doms.) 107, 217.
- Horn*, Asparaginsäure aus dems. (Kreusler) 107, 244.
- Hydräsculetin*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 297.
- Hydrargillit*, Analyse dess. (Hermann) 106, 68 u. 72.
- Hydrochinon*, Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 295.
- Hydrocinchonin* (Caventou u. Willm) 108, 63.
- Hydrocumarsäure* (Rochleder) 106, 300.
- Hydrofluocerit*, Identität mit Hamartit (Nordenskjöld) 106, 506.
- Hydrogenium*, :: Palladium (Graham) 106, 426; s. a. Wasserstoff.
- Hydrokaffeensäure* (Rochleder) 106, 301.
- Hydroparacumarsäure*, isomer mit Phloretinsäure (Barth) 107, 407.
- Hydroschweflige Säure* (Schützenberger) 108, 189.
- Hydrosilicate*, über den Wassergehalt ders. (v. Kobell) 107, 159.
- Hydrotuchlyt*, Analyse dess. (Petersen) 106, 73.

- Hydrotimetrie* zur Statistik des Wassers (Trommsdorff) 108, 173.
Hydroxylamin (Ludwig u. Hein) 108, 61.
Hydroxylglycerin = Propylphycit (Carius) 106, 63.
Hydrozimmisäure (Rochleder) 106, 301.
Hydrüre s. Wasserstoff.
Hygroskopische Feuchtigkeit s. hygroskopisches Wasser.
Hyperit, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 147.
Hypogallussäure (Liechti) 108, 140, 151, 155 u. 162.
Hülsen der Samen, Phosphorsäuregehalt ders. (Calvert) 107, 123.
Husson, O., Arsen- und Antimonwasserstoff, :: Jod, 106, 314.
Humusartige Substanz aus Benzol (Carius) 106, 168.
Hübner u. B. Biedermann, Isomerien der aromatischen Säuren 106, 169.

I. J.

- Jama-may-Seide*, Untersuchungen ders. (Bolley) 108, 364.
Jean, Verwerthung des Chromalauns, 107, 187.
Javelle'sche Lauge, zur Entfernung von Flecken (Böttger) 107, 50.
Ilmenige Säure im Fergusonit (Hermann) 107, 132.
Ilmensäure, ilmenige, im Fergusonit und Samarskit (v. Dema.) 107, 132, 134, 147 u. 150.
Ilse, F., über Amylendisulfinsäure, 106, 247.
Indigolösung zur maassanalytischen Bestimmung der Salpetersäure (Trommsdorff) 108, 409.
Indium, Reindarstellung dess. aus Freiburger Zink (Böttger) 107, 39.
Indiumoxydammoniak (v. Dema.) 107, 39.
Insecten, zum Färben dienende [Cochenille und Kermes] (Mène) 106, 314.
Insolation, Einfluss ders. auf die Färbung der Gläser (Gaffield) 108, 356; s. a. Licht.
Inula Helenium, Inulin aus ders. (Ferrouillat u. Savigny) 107, 434.
Inulin, Acetylderivate dess. (v. Dema.) 107, 434.
Invertzucker, Untersuchung dess. (Maumené) 108, 314.
Jod, :: Perjodaten der Alkalimetalle (Philipp) 107, 366 u. 367; zur Unterscheidung von Antimon- und Arsenwasserstoff (Husson) 106, 314; :: Baryt und Barymsuperoxyd (Rammelsberg) 107, 362; und Chlor, :: Toluol (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 265; und Essigsäure, :: unterchloriger Säure (Schützenberger) 107, 108; dreifach-essigsäures (v. Dema.) 107, 109; Bestimmung dess. in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn (Struve) 106, 502; :: geschwefelten Harnstoffen (Hofmann) 108, 131; Vergleich der molekularen Thätigkeit dess. mit der des Broms und Chlors (Valson) 108, 310; :: Narceïn (Stein) 106, 310; Substituierung in den Salicylsäuren (Liechti) 108, 140; :: Schwefelverbindungen (Filhol u. Mellier) 107, 186; :: Silicium (Friedel) 107, 245; im Staffelit

- (Petersen) 106, 149; :: sulfocarbaminsauren Salzen (Hofmann) 108, 129; :: Thioamiden (v. Dems.) 108, 131; :: Thiobenzamid (v. Dems.) 108, 131 u. 297.
- Jodäthyl*, :: oxalsaurem Amyläther (Frankland u. Duppa) 106, 420; aus Biäthoxyläther (Lieben) 106, 34; :: Chrysanilin (Hofmann) 107, 460; aus dreifach-essigsurem Jod (Schützenberger) 107, 109; :: Tyrosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 47.
- Jodäthyl* und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5.
- Jodamyl* und oxalsaures Amyloxyd, :: Zink (Frankland u. Duppa) 106, 424; und Oxaläther, :: Zink (v. Dens.) 106, 422.
- Jodbenzol* aus dreifach-essigsurem Jod (Schützenberger) 107, 109.
- Jodbenzyl*, über dass. (Lieben) 107, 119.
- Jodcapryl* (de Clermont) 106, 184.
- Jodessigsäure* aus essigsurem Chlorjod (Schützenberger) 107, 110.
- Jodgrün* [Anilingrün], Untersuchung und Fabrikation dess. (Hofmann u. Girard) 107, 462 u. 464.
- Jodkalium*, :: Kaliumperjodat (Philipp) 107, 369; Resorption und Ausscheidung aus dem Körper (Struve) 106, 502.
- Jodkaliumkleisterlösung* und schwefelsaures Eisenoxydulammoniak als Reagens auf Wasserstoffsperoxyd (v. Dems.) 107, 503; Ersetzung dess. durch Jodzink als Reagens auf salpetrige Säure (Trommsdorff) 108, 403.
- Jodmethyl* und Methylalkohol, :: Chrysanilin (Hofmann) 107, 458; :: Rosanilin (Hofmann u. Girard) 107, 463; Sumpfgas aus dems. (Berthelot) 107, 170.
- Jodoform* aus Biäthoxyläther (Lieben) 106, 34.
- Jodparaoxybenzoësäuren*, Unterschiede von den Jodsalicylsäuren (Liechti) 108, 161.
- Jodphosphor*, :: Diamidbenzol (Gauhe) 106, 127.
- Jodquelle* zu Roy nächst Freistadt in Schlesien (Barber) 107, 255; von Luhatschowitz (Ferber) 107, 256; von Hall (Kauer) 107, 256; s. a. Mineralwasseranalysen.
- Jodsäure*, Darstellung ders. (Stas) 106, 251; Verhalten der Alkali- und alkalischen Erdsalze ders. in der Hitze (Rammelsberg) 107, 353 u. 361.
- Jodsalicylsäure* (Liechti) 108, 140; Unterschiede von den Jodparaoxybenzoësäuren (v. Dems.) 108, 161.
- Jodsilicium* (Friedel) 107, 245.
- Jodstärke* als Reagens auf Blausäure (Schönbein) 106, 269.
- Jodviolett* aus Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 470.
- Jodwasserstoff-Amidomonooxysulfobenzid* (Glutz) 106, 158.
- Jodwasserstoff-Rhōadin* (Hesse) 108, 58.
- Jodwasserstoff-Rhōagenin* (v. Dems.) 108, 59.
- Jodwasserstoffsäure*, concentrirte, :: Biäthoxyläther (Lieben) 106, 33; :: Biäthyläther (v. Dems.) 106, 112; :: Blausäure (Berthelot) 107, 276; :: Chlorbenzyl (Lieben) 107, 119; :: Dambonit (Girard) 107,

- 268; :: schwefelsaurem Diazotoluol (Körner) 108, 107; :: Hemipinsäure (Liechti) 108, 154; :: Jodmethyl (Berthelot) 107, 170; u. Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5; :: Methylchlorbenzol (Lieben) 107, 119; :: Salzen der Phenylschwefelsäure (Berthelot) 108, 255; :: Schwefel und Selen (Hautefeuille) 107, 429; :: Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff (Friedel) 107, 246; :: Tyrosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 48.
- Jodzink*, Verbindung mit Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 466; zur maassanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure (Trommsdorff) 108, 403.
- Isatropasäure* (Kraut) 106, 59 u. 163.
- Isnard*, Aequivalent des Aluminiums, 106, 254.
- Isobutyronitril* (Siersch) 106, 175.
- Isocitronensäure* (Rochleder) 106, 320.
- Isokaffeesäure* (v. Dems.) 107, 404.
- Isophloridzin*, Vorkom. in Pflanzenstoffen (v. Dems.) 106, 299; 107, 385.
- Isophloroglucin* (v. Dems.) 107, 404.
- Isophthalsäure* (Fittig u. Velguth) 106, 187.
- Isopinsäure* (Liechti) 108, 154 u. 159.
- Isopropyl* mit Propyl verglichen (Chapman u. Smith) 107, 259.
- Isopropylalkohol*, Aether dess. (Silva) 108, 104; Butylalkohol aus dems. (Siersch) 106, 175.
- Isopropylamin* (v. Dems.) 106, 176.
- Isopropyljodid* und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5; :: Zinkstaub (Schorlemmer) 107, 262.
- Isoxytol* aus Mesitylen (Fittig u. Velguth) 106, 186.
- Itamalsäure*, Beziehung zur Glutansäure (Ritthausen) 107, 239.
- Julin'scher Chlorkohlenstoff* s. Chlorkohlenstoff.
- Jungfleisch* s. Berthelot.
- Jungkann*, O., Zinkgewinnung auf nassem Wege, 106, 132.

K.

- Kachler*, J., über Aethyleisenchlorür, 106, 254; 107, 315; über den Perubalsam, 106, 254; 107, 307.
- Kacholong*, Tridymitgehalt dess. (Rose) 108, 256.
- Kadmium* s. Cadmium.
- Kämmerer*, H., Darstellung des Chlorjodplatin, 106, 250; über den citrakonsauren Kalk, 106, 250; zur Kenntniss der Citronensäure, 106, 214; Zersetzung einiger Silbersalze durch kochendes Wasser, 106, 192.
- Kämmererit*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Kaffeesäure*, Constitution ders. (Rochleder) 106, 300.
- Kaiserbrunnen* zu Bad Homburg, Kohlensäuregehalt dess. (Fresenius) 107, 216.
- Kaju Sempun* [Colbertia ovata], Versteinerung des Holzes (Oudemans) 106, 54.

Kali, acetylsulfosaures, :: Kalihydrat (Berthelot) 108, 255; Aetzkali s. Kalihydrat und Kalialkoholat; saures chromsaures s. Kalibichromat; Verbindung mit Eisenoxyd (Schneider) 108, 18; essigsaures, zur elektrolytischen Darstellung des Dimethyls (Darling) 106, 508; jodsaures (Stas) 106, 251; —, Verhalten dess. in der Hitze (Rammelsberg) 107, 353; s. a. Kaliumjodat; isäthionsaures, :: Kalihydrat (Berthelot) 108, 255; kohlenensaures, zur Aufschliessung des Rutils (Streit u. Franz) 108, 66 u. 73; Gehalt des Wollschweisses (Märcker u. Schulze) 108, 203; niobsaures, Darstellung und Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) 108, 88; ölsaures, Löslichkeit dess. in Aether (Märcker u. Schulze) 108, 194; s. a. Seife; schmelzendes s. Kalihydrat; saures schwefelsaures, zur Befreiung des destillirt. Wassers von Ammoniakspuren (Trommsdorff) 108, 399; — —, zur Aufschliessung des Rutils (Streit u. Franz) 108, 69; Quantität des beim Aussalzen der Seife abgeschiedenen (Oudemans) 106, 52; selenxanthogensaures (Rathke) 108, 333; tantalsaures (Rammelsberg) 107, 345; überjodsaures, Verhalten dess. in der Hitze (v. Dems.) 107, 356; s. a. Kaliumperjodat; übermangansaures, :: Chinin (Kerner) 108, 182; :: Cinchonin (Caventou u. Willm) 108, 62; zur Reinigung des destillirten Wassers von organischer Substanz (Trommsdorff) 108, 391; zur maassanalytischen Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser (v. Dems.) 108, 386 u. 391; — — und Schwefelsäure, :: Pyrogallussäure (Girard) 108, 312.

Kalialkoholat, :: Acetylentetrachlorid (Berthelot) 108, 127; :: Aethylchloräther (Lieben) 106, 28; :: Bichloräther (v. Dems.) 106, 21; :: gechlortem Methylbenzol (Friedel) 108, 99; :: gechlortem Methylbutyryl (v. Dems.) 108, 100; :: Rutilenbromid (Bauer u. Verson) 107, 51; :: Schwefelkohlenstoff (Rathke) 108, 331.

Kalibichromat und Salpetersäure zur quantitativen Bestimmung des Selens in organischen Substanzen (Rathke) 108, 322; und Schwefelsäure, :: Aethylcrotonsäure (Chapman u. Smith) 106, 248; :: Atropasäure (Kraut) 106, 163; :: Orthojodtoluol (Körner) 108, 107; :: Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 101; :: Tyrosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 45; :: Zimmtsäure (Kraut) 106, 162.

Kalihydrat, :: Acetylendichlorid (Berthelot) 108, 127; :: Salzen der Acetylsulfosäure (v. Dems.) 107, 189; 108, 255; :: äthylendisulfonsaurem Natron (v. Dems.) 108, 255; :: äthylschwefelsaurem Natron (v. Dems.) 108, 254; :: Atropasäure (Kraut) 106, 163; :: äquivalenten Mengen von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz (Lefort) 108, 191; :: isäthionsaurem Kali (Berthelot) 108, 255; :: Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe (v. Dems.) 108, 254; :: Kupferchlorid und Kupfervitriol (Reindel) 106, 379; :: methylschwefelsaurem Natron (Berthelot) 108, 254; :: Opal (Rose) 108, 256; :: Phloretinsäure (Barth) 107, 113 u. 405; :: Bromäther des Styrols (Ber-

- thelot) 107, 180; :: Sulfanissäure (Malin) 107, 317; :: Tololsulfosäure (Barth) 107, 113 u. 283; :: Tyrosin (v. Dema.) 107, 113
- Kalipermanganat* s. übermangansaures Kali.
- Kaliseife* zur Hydrotimetrie (Trommsdorff) 108, 374; s. a. Seife.
- Kaliumeisensulfid*, über dass. (Preis) 107, 10; s. a. Schwefelkalium-Schwefeleisen.
- Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid* (Schneider) 108, 40.
- Kaliumjodat*, :: Chlor (Philipp) 107, 372; s. a. jodsaures Kali.
- Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid* (Schneider) 108, 34.
- Kalium-Niobfluorid*, Reduction dess. mit Natrium, Magnesium und Aluminium (Rammelsberg) 108, 78; Zusammensetzung nach Marignac und Analyse dess. (Hermann) 107, 155.
- Kalium-Nioboxyfluorid* (Rammelsberg) 108, 82 u. 84.
- Kaliumperjodat*, Bildung und Reactionen dess. (Philipp) 107, 365; s. a. Kali, überjodsaures.
- Kalium-Platinsulfid* (Schneider) 108, 22.
- Kalium-Quecksilberjodid* zur maassanalytischen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser (Trommsdorff) 108, 396.
- Kaliumtantalfuorid* (Rammelsberg) 107, 341.
- Kalium-Wismuth-Bleisulfid* (Schneider) 108, 22.
- Kalium-Wismuthsulfid* s. a. Schwefelkalium-Schwefelwismuth.
- Kalk*, äpfelsaurer, in den Eschenblättern (Gintl) 106, 496 u. 500; ameisensaurer und buttersaurer, zur Darstellung des Butylaldehyds und Butylalkohols (Lieben u. Rossi) 107, 433; citrakonsaurer, amorpher und krystallinischer (Kämmerer) 106, 250; dolomitischer, Löslichkeit dess. in kohlen-saurem Wasser (Cossa) 107, 126; kohlen-saurer, Löslichkeit dess. in kohlen-saurem Wasser (v. Dema.) 107, 125; hydrotimetrische Bestimmung dess. im Wasser (Trommsdorff) 108, 378; s. a. Marmor, Kalkstein, Kreide etc.; methyloxyd-schwefelsaurer, :: rauchender Schwefelsäure (Theilkuhl) 106, 225; ölsaurer, Löslichkeit dess. in Aether (Märcker u. Schulze) 106, 194; phosphorsaurer, in verschiedenen Mineralien (Petersen) 106, 145 u. 150; glühender, zur Bestimmung des Selens in organischen Substanzen (Rathke) 108, 324; unterchlorigsaurer s. Chlorkalk; unterschwefligsaurer, Wiedergewinnung des Schwefels aus den in dem Sodarückständen enthaltenen (Schaffner) 106, 85.
- Kalkspath*, :: kohlen-saurem Wasser (Cossa) 107, 126; zur Pyrometrie (Lamy) 107, 382.
- Kalkstein*, dolomitischer, von Cheynov, Analyse dess. (Hoffmann) 106, 361.
- Kalorie* s. Wärmeeinheit.
- Kanonmetall*, Eigenschaften und Zusammensetzung dess. (Riche) 107, 290.
- Kastanien-Gerbstoff* (Rochleder) 106, 296.
- Katalytische Substanzen* des Pflanzen- und Thierreichs, :: wasserstoff-superoxydhaltigem Wasser (Schönbein) 106, 259.

- K a u e r**, Analyse der Haller Jodquelle, 107, 256.
- Kautschuk** von Gabon, Dambonit aus dems. (Girard) 107, 266.
- K e m p f**, Th., über kohlen-saures Phenol, 107, 508.
- K e n n g o t t**, A., über die Zusammensetzung des Hauyns, 106, 363.
- K e r m e s**, Analyse dess. (Mène) 106, 315.
- K e r n e r**, G., über die Einwirkung von übermangansau-rem Kali auf Chinin, 108, 182.
- Kieselkupfer**, Zusammensetzung dess. (Hermann) 106, 67.
- Kieselsäure** im versteinerten Holze von *Colbertia ovata* (Oudemans) 106, 55; Darstellung krystallisirter auf trockenem Wege (Rose) 108, 208; Verhaften verschiedener Arten ders. in der Hitze des Porcellanofens (v. Dems.) 108, 214; s. a. Silicate.
- Kieselsäureäther**, Monochlorhydrin dess. (Friedel u. Ladenburg) 106, 181.
- Kino**, rataninhaltig (Gintl) 106, 122.
- Kirschbaum** s. *Cerasus acida*.
- Klatzo**, G., über die Constitution der Beryllerde, 106, 227.
- Kleber** des Maissaamens (Ritthausen) 106, 471 u. 472; s. a. Gliadin.
- Klinochlor**, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Knochenöl** s. Oel.
- Kobalt** in basaltischen und doleritischen Gesteinen (Petersen) 106, 80; Trennung von Eisen und Nickel und Vorkommen in ver-schiedenen Mineralien (v. Dems.) 106, 140, 141, 143 u. 150.
- Kobaltocyankalium** (Descamps) 107, 287.
- Kobaltocyankobalt**, Verbind. mit Kobaltocyankalium (v. Dems.) 107, 288.
- Kobaltcyanhydrat**, :: Cyankalium (v. Dems.) 107, 287.
- Kobaltoxydul**, Gehalt einer Smalte (Oudemans) 106, 55.
- Kobell**, F. v., über den Aspidolith, ein Glied aus der Biotit- und Phlogopit-Gruppe, 107, 165; über das Wasser der Hydrosilicate, 107, 159; über einen Paragonit von Virgenthal in Tyrol, 107, 167.
- Koch**, G., über das Toluyldiamin, 107, 381.
- Kochsalz** zur Scheidung der Glykose von der Levulose im Invertzucker (Maumené) 108, 315; s. a. Aussalzen der Seife.
- Körner**, W., Constitution des Pseudotoindins, 108, 107.
- Kohle**, Gehalt der Meteoriten (Berthelot) 106, 254; glühende, :: Schwefelkohlenstoffdampf (Stein) 106, 318.
- Kohlenhydrate**, die in den Melonen enthaltenen (Commaille) 107, 255; s. a. Zucker.
- Kohlenoxychlorür**, Bildung dess. (Schützenberger) 107, 122 u. 126.
- Kohlenoxysulfid** aus Aethylurethan (Hofmann) 107, 303.
- Kohlensäure**, :: Chlorkohlenstoff (Schützenberger) 107, 122; hydrotimetrische Bestimmung ders. (Trommsdorff) 108, 378; Gehalt verschiedener Mineral-Brunnen (Fresenius) 107, 198, 204, 214 u. 216; Reduction ders. durch die Pflanzen im künstlichen Lichte (Perillieux) 107, 441; Bestimmung ders. nach v. Pettenkofer's Methode (Gottlieb) 107, 488; Verbindung mit Phenylhydrat

- (Barth) 106, 126; gespannte, aus Kalkspath oder Marmor zur Pyrometrie (Lamy) 107, 382.
- Kohlensäurephenyläther* (Wilm u. Wischin) 106, 49.
- Kohlenstoff*, Verbindung dess. mit Selen (Rathke) 108, 325 u. 327.
- Kohlenstickstoff-Niobium* (Deville) 106, 155.
- Kohlenwasserstoffe*, :: Chromsäure (Berthelot) 107, 186; Hydrate ders. (v. Dems.) 107, 173; [Phote und Phosen] (Fritzsche) 106, 274; Verhalten der Sulfosäuren ders. zu Kalihydrat (Berthelot) 108, 254.
- Kolbe, H., Bildung des Carbaminsäureäthers, 106, 50; Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme während der Verbrennung zu zeigen, 107, 500.
- Kolbe u. Gauhe, über Nitroxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure, 106, 223.
- Korundophyllit*, Analyse dess. (Shepard) 106, 190.
- Kotschoubéit*, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Krapp*, Rohrzucker in dems. (Stein) 107, 444; gelber Farbstoff aus dems. (Rochleder) 107, 120.
- Kraut, K., über das Atropin, 106, 59; über die Zimmtsäure und die ihr isomere Atropasäure, 106, 162.
- Kreide*, :: kohlen saurem Wasser (Cossa) 107, 126.
- Kreosot* im Buchenholztheercreosot (v. Gorup-Besanez) 106, 59.
- Kresol* aus Toluolsulfosäure (Barth) 107, 113 u. 283.
- Kresylpurpursäure* (Sommaruga) 107, 190.
- Kreusler, W., Asparaginsäure aus thierischen Proteinstoffen, 106, 446; 107, 240; Proteinstoffe des Hafers, 107, 17.
- Kreuzdornbeeren*, Farbstoffe ders. (Schützenberger) 107, 265.
- Krystallfarben*, Brocat-Krystallfarben aus Glimmer (Cech) 107, 291.
- Krystallform* des Aeschynits (Hermann) 107, 152; des sauren äpfel-sauren Ammoniaks (Gintl u. Zepharovich) 106, 498; der Asparaginsäure (Ritthausen) 107, 224; des Aspidoliths (v. Kobell) 107, 165; des Columbits (Hermann) 107, 151; des Euxenits (v. Dems.) 107, 152; der Glutaminsäure (Ritthausen) 107, 234; des Hartits (Rumpf) 107, 190; des Hydroxylamins (Ludwig u. Hein) 108, 61; des Laxmannits (Nordenskjöld) 107, 494; des Mengits (Hermann) 107, 151; des Polykras (v. Dems.) 107, 152; des Polymignits (v. Dems.) 107, 152; des Samarskits (v. Dems.) 107, 151; des Schwefel selens (Rathke) 108, 252; des Simonyits von Hallstadt (Tschermak) 108, 59; des Wolframs (Hermann) 107, 151.
- Kuhlberg, A. s. F. Beilstein.
- Kupfer*, basische Salze dess. (Reindel) 106, 371; :: dreifach essig-saurem Jod (Schützenberger) 107, 109; Jodkalium und Wasser, :: Bromüren der Kohlenwasserstoffe (Berthelot) 107, 169; Oxychloridverbindungen (Reindel) 106, 376; quantitative Bestimmung dess. im Niederschlage durch Schwefelwasserstoff (Ulrici) 107, 110; glühendes, zur Bestimmung des Selens in organischen Substanzen

- (Rathke) 108, 324; :: schmelzender Soda und Schwefel (Schneider) 108, 38; -Zinnlegierungen (Riche) 107, 289.
- Kupferblau*, Zusammensetzung dess. (Hermann) 106, 67.
- Kupferchlorid* zum Schwarzfärben von Zinkbedachungen (Böttger) 107, 46; s. a. Chlorkupfer.
- Kupfercyanid*, :: Guajaktinctur (Schönbein) 106, 265 u. 267; s. a. Cyankupfer.
- Kupfer-Nioboxyfluorid* (Rammelsberg) 108, 86.
- Kupferoxychloride* (Reindel) 106, 376.
- Kupferoxyd*, niobsaures, Darstellung und Zusammensetzung (Rammelsberg) 108, 92; und Salze dess., :: Proteinstoffen und Maisfibrin (Ritthausen) 106, 486; thätiger Zustand der einen Hälfte seines Sauerstoffgehalts und Reaction auf Blausäure und lösliche Cyanmetalle (Schönbein) 106, 263; basisch schwefelsaures (Reindel) 106, 376; :: Traubenzucker in alkalischer Lösung (Claus) 106, 125.
- Kupfersulfid*, Verbindung dess. mit Metallsulfureten (Schneider) 108, 34; s. a. Schwefelkupfer.
- Kupfertantalfluorid* (Rammelsberg) 107, 343.

L.

- Labradorit*, Analyse dess. (Oudemans) 106, 56.
- Lactylchlorür*, Chlorpropionsäure aus dems. (Buchanan) 106, 255.
- Ladenburg, A. s. Friedel.
- Lakmuspigment* statt des Curcumapapiers zur v. Pettenkofer'schen Kohlensäurebestimmung (Gottlieb) 107, 489.
- Lamscheider* Mineralbrunnen, Analyse dess. (Fresenius) 107, 206, 216 u. 217.
- Lamy, A., Kalkspathpyrometer, 107, 382.
- Lanthan*, Verbindung. dess. (Zschiesche) 107, 72; s. a. Ceritbasen.
- Lanthanchlorid* (v. Dems.) 107, 73.
- Lanthanoxyd* und Salze (v. Dems.) 107, 72; Trennung vom Didymoxyd (v. Dems.) 107, 70.
- Lanthanoxydul*, Gehalt des Samarskits und Yttrilmenits (Hermann) 107, 140 u. 142.
- Lanthansuperoxyd* (Zschiesche) 107, 72.
- Lauge*, Javelle'sche, zur Entfernung von Flecken (Böttger) 107, 50.
- Lava*, Phosphorsäuregehalt ders. (Petersen) 106, 148.
- Lavendelöl* zum Verplatiniren (Böttger) 107, 44.
- Laxmannit*, ein neues Mineral aus Beresowsk (Nordenskjöld) 107, 491.
- Leber*, Mikrozyrna ders. als alkoholischer Gährungsreger (Béchamp) 107, 447.
- Lechartier, G., künstliche Bildung der Pyroxene und Peridote, 106, 244.
- Lefèbvre, Producte aus dem amerikanischen Petroleum, 107, 251.

- Lefort, J., Salze des Eisenoxyduloxyda, 108, 191.
- Lefranc, Atractylsäure und deren Salze, 107, 181.
- Legaminsäure*, ein Gemisch von Asparagin- und Glutaminsäure (Ritthausen) 106, 446; 107, 219; aus thierischen Proteinstoffen (Kreusler) 107, 242 u. 243.
- Legirungen*; Amalgam für Elektrisirmaschinen (Büttger) 107, 47; Affinage des Goldes durch Chlor (Miller) 106, 503; Kupfer und Zinn (Riche) 107, 289; Niobaluminium (Marignac) 106, 153; pompejanische, geschmolzene (Nevole) 106, 312; Strontiumamalgam (Franz) 107, 253; Tantal-Aluminium (Marignac) 106, 154; Wasserstoff und Palladium (Graham) 106, 426; (Büttger) 107, 41; (Poggendorff) 108, 234; Zink-Eisen (Oudemans) 106, 56; (Bayer) 106, 501.
- Legumin* aus Hafer (Kreusler) 107, 30, 34 u. 37; :: Schwefelsäure (Ritthausen) 106, 445; 107, 218 u. 220.
- Leinwand*, Entfernung von Flecken aus ders. (Büttger) 107, 50.
- Leining*er Quelle s. Lamscheider Mineral-Brunnen.
- Leinöl* zum unechten Vergolden der Stahlfedern (Büttger) 107, 48.
- Lenz, R., Eigenschaften des auf elektrolytischem Wege abgeschiedenen Eisens, 108, 438.
- Leucanilin*, octomethylirtes, bei der Jodgrünfabrikation (Hofmann u. Girard) 107, 472.
- Leuchtenbergit*, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Leucin* aus Chondrin (Otto) 107, 506; aus Legumin (Ritthausen) 107, 220; aus thierischen Proteinstoffen (Kreusler) 107, 241.
- Levulin*, mögliches Vorkommen dess. in den Melonen (Commaille) 107, 255.
- Levulose*, Scheidung von der Glykose im Invertzucker (Maumené) 108, 315.
- Libethenit* im Cyanochalcit (Hermann) 106, 66.
- Lichenin*, Gehalt der *Parmelia scruposa* (Weigelt) 106, 212.
- Lichenstearinsäure*, vielleicht ein Spaltungsproduct der Patellarsäure (v. Dems.) 106, 204.
- Licht*, :: Chamäleonlösung (Trommsdorff) 108, 391; von verschiedenen Quellen, :: Chlor und absolutem Alkohol (Streit u. Franz) 108, 62; neue chemische Wirkungen dess. auf mit Luft gemischte Dämpfe (Tyndall) 107, 4; Einfluss des künstlichen auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen (Perillieux) 107, 441; Absorption durch Luteinlösungen (Thudichum) 106, 414; :: Normaloxalsäurelösung (Trommsdorff) 108, 391; Absorption durch Sanguinarinlösung (Naschold) 106, 407; s. s. Sonnenlicht.
- Lieben, A., über den gechlorten Aether und seine Derivate, 106, 94; Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers, 106, 10; über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen, 107, 119; über das Jodbenzyl, 107, 119.
- Lieben, A. u. A. Rossi, über den normalen Butylalkohol, 107, 432.

- Liebig, J. v.**, Darstellung des Alloxans, **106**, 57.
- Liechti, P.**, über die jodirten Salicylsäuren, die Oxysalicylsäure und Hypogallussäure, **108**, 140.
- Linnemann**, Aminamide der Fettsäurereihe, **107**, 191.
- Linnemann u. Siersch**, Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern, **106**, 171.
- Lippmann, E.** s. Opl.
- Lithion**, halbüberjodsäures (Rammelsberg) **107**, 360.
- Lösungen**, Molekularumsetzungen in dens. (Müller) **106**, 321 u. 335.
- Löwe, J.**, über Benzoësäure und Benzoëharz, **108**, 257; über Rufigallussäure, **107**, 296.
- Löwenthal** s. Otto.
- Ludwig, E.**, Zusammensetzung der natron- und kalkhaltigen Feldspathe, **108**, 311.
- Ludwig, E. u. Th. Hein**, Synthese des Hydroxylamins, **108**, 61.
- Ludwigsbrunnen** zu Bad Homburg, Kohlensäuregehalt dess. (Fresenius) **107**, 217.
- Luft**, atmosphärische, und verschiedene Dämpfe, :: Licht (Tyndall) **107**, 4; zur Sauerstoffbereitung mittelst Baryts (Gondolo) **107**, 252; Wasserstoffsperoxyd in ders. (Hagenbach) **106**, 270; (Schmid) **107**, 60; (Schönbein) **106**, 270; (Struve) **107**, 503.
- Luftpumpe**, zum Auswaschen der Niederschläge (Bunsen) **106**, 130.
- Luhatschowitzer** Jodquelle (Ferstl) **107**, 256.
- Lutein**, ein Farbstoff des Thier- und Pflanzenreichs (Thudichum) **106**, 414.
- Luteolin**, Constitution dess. (Rochleder) **106**, 296.

M.

- Maassanalyse**; Best. des Eisens mit Chamäleon (Mène) **106**, 383; Hydrotimetrie (Frommsdorff) **108**, 373; Lakmus statt Curcuma bei von Pettenkofer's Kohlensäurebestimmung (Gottlieb) **107**, 489; Normaloxalsäurelösung, :: Licht (Frommsdorff) **108**, 391; Bestimmung der salpetrigen Säure (v. Dems.) **108**, 403; Brom zur Bestimmung des Silbers (Stas) **106**, 383; s. a. Analyse.
- Maclurin** (Rochleder) **106**, 296.
- Märcker, M. u. E. Schulze**, über die Zusammensetzung der rohen Schafwolle, **108**, 193.
- Magdalaroth** [Naphtalinroth] (Hofmann) **107**, 450.
- Magnesia**, hydrotimetrische Bestimmung ders. (Frommsdorff) **108**, 378 u. 380; phosphorsaure in der Baumwolle (Calvert) **107**, 123; schwefelsaure, :: Ferridacetatlösungen (Müller) **106**, 326 u. 332.
- Magnetit** zur Stickstoffbestimmung (Naschold) **106**, 390.
- Magnetismus** des Palladiums und seiner Wasserstofflegirung (Graham) **106**, 434.
- Magnetkies**, kobalt- und nickelhaltiger (Petersen) **106**, 141.

- Magnus**, G., über die Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grossen Städten, 107, 496.
- Maisfibrin** (Ritthausen) 106, 472, 474, 483 u. 487.
- Maismehl**, Analyse dess. (Gorham) 106, 471.
- Maissaamen**, Proteinstoffe dess. (Ritthausen) 106, 471.
- Malin**, G., Protocatechusäure aus Sulfanissäure, 107, 317.
- Mandelmilch**, :: wasserstoffsperoxydh. Wasser (Schönbein) 106, 255.
- Manganfluorür-Fluorid** (Nicklès) 106, 384.
- Manganprotosulfür** (Sidot) 106, 319.
- Mannit**, Parasorbinsäure aus dems. (Tollens u. Henniger) 107, 155.
- Marignac**, L., latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und anderer Stoffe, 107, 7; Reduction des Niobiums und Tantal's, 106, 152.
- Marmor** zur Pyrometrie (Lamy) 107, 382; s. a. Kalk, kohlen-saurer.
- Martius**, C. A. s. A. W. Hofmann.
- Mattheides**, L. s. Fittig.
- Maumené**, Untersuchungen über Invertzucker, 108, 314.
- Mauvein** aus Runge's Blau (Perkin) 107, 62.
- Medisinsäure** = Uvitinsäure (Fittig u. v. Furtenbach) 106, 41.
- Melamin**, triäthylirtes (Hofmann) 108, 292; triallylirtes (v. Dems.) 108, 292.
- Melanurensäure** (v. Dems.) 106, 294.
- Melanursäure** aus Ammoniak und Chlorkohlenoxyd (Boucharlat) 108, 317.
- Melasse** s. a. Rübenmelasse.
- Meletin** (Stein) 106, 4.
- Melilotsäure** s. Hydrocumarsäure.
- Melissin** im Canatibawachs (Story-Maskelyne) 107, 62.
- Mellier** s. Filhol.
- Melonen**, die im Saft ders. enthaltenen Kohlenhydrate (Commaille) 107, 255.
- Mendeleff**, D., Versuch eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen, 106, 251.
- Mène**, Cl., Analysen einiger zum Färben dienender Insecten [Cochenille und Kermes], 106, 314; zur Analyse des Gusseisens, 106, 383.
- Mengit**, Krystallform dess. (Hermann) 107, 151.
- Mesidin** [Amidomesitylen] (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 38.
- Mesitylen** (v. Dens.) 106, 36 u. 40.
- Mesitylensäure** (v. Dens.) 106, 36.
- Mesitylensäureäthyläther** (v. Dens.) 106, 37.
- Mesitylensäureamid** (v. Dens.) 106, 37.
- Metacinnamein** (Grimaux) 107, 128.
- Metallurgie**, Zinkgewinnung auf nassem Wege (Jungkann) 106, 132.
- Meteoreisen** von der Collina di Brianza (Haushofer) 107, 328.
- Meteoriten**, Kohlegehalt ders. (Berthelot) 106, 254; von Cranbourne [Australien] (Haushofer) 107, 330; von Griqua-Stadt in Südafrika (Church) 106, 379; von Krähenberg (vom Rath) 108, 163.

- Methin** (Theilkuhl) **106**, 226.
- Methintrisulfonsäure** (v. Dems.) **106**, 255.
- Methoxylchloräther** (Lieben) **106**, 30.
- Methyl**, octomethylirtes Leucanilin (Hofmann u. Girard) **107**, 472.
- Methylaldehyd** (Hofmann) **107**, 414.
- Methylalkohol** und Jodmethyl, :: Chrysanilin (v. Dems.) **107**, 458; :: Rosanilin (Hofmann u. Girard) **107**, 463; :: Mikrozyrna der Leber (Béchamp) **107**, 448; :: glühendem Platin (Hofmann) **107**, 414.
- Methylbenzol** [Toluol] aus Aethylbenzol (Berthelot) **107**, 178.
- Methylbenzoyl**, Abkümmlinge des gechlorten (Friedel) **108**, 99.
- Methylbutyryl**, Abkümmlinge des gechlorten (v. Dems.) **108**, 100.
- Methylchloräther** (Lieben) **106**, 20 u. 112; :: Phosphortribromür (v. Dems.) **106**, 108.
- Methylchlorbenzol**, :: Jodwasserstoffsäure (v. Dems.) **107**, 119.
- Methylen** (Berthelot) **108**, 254.
- Methylmercaptan** (v. Dems.) **108**, 254.
- Methylmetaldehyd** (Hofmann) **107**, 423.
- Methyloxyd**, diäthoxalsäures (Frankland u. Duppa) **106**, 421.
- Methylrosanilin**, Jodhydrat dess. (Hofmann u. Girard) **107**, 476.
- Methylsulfaldehyd**, Silber- und Platinverbindung dess. (Hofmann) **107**, 422.
- Methyltoluol**, Nitroverbindungen dess. (Fittig, Ahrens u. Mattheides) **106**, 43.
- Meusel**, E. s. C. H. Gill.
- Meyers**, J., über die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Wasser und Schwefel, **108**, 123.
- Melanilin**, Bildung und Zusammens. dess. (Hofmann) **108**, 131 u. 139.
- Mikrozyrna der Leber**, Alkoholgährung hervorrufend (Béchamp) **107**, 447.
- Milchsäure**, Säuren der Milchsäure-Reihe (Frankland u. Duppa) **106**, 417; in den Derivaten der Zimmtsäure (Glaser) **106**, 159.
- Miller**, F. B., Affinage des Goldes durch Chlor, **106**, 503.
- Mineralanalysen**, Aeschynit (Hermann) **107**, 153; Anamesit (Petersen) **106**, 79; Antimonsilberblende (v. Dems.) **106**, 143; Apatit, als Gemengtheil krystallinischer Felsarten (v. Dems.) **106**, 145; Aquacreptit (Shepard) **106**, 190; Arsensilberblende (Petersen) **106**, 144; Aspidolith (v. Kobell) **107**, 165; Basalt (Petersen) **106**, 73; Beryll (Klatzo) **106**, 229; Berzelin (vom Rath) **106**, 365; Chrompicotit (Petersen) **106**, 137; Cyanochalcit (Hermann) **106**, 65; Demidowit (v. Nordenskjöld) **106**, 66; Diaspor (Hermann) **106**, 70; Dolerit (Petersen) **106**, 79; dolomitischer Kalkstein (Hoffmann) **106**, 361; Enargit (Root) **106**, 191; Eozoongestein (Hoffmann) **106**, 356; Euxenit nach Rammelsberg (Hermann) **107**, 153; Feldspath vom Närödal (Ludwig) **108**, 311; Fergusonit (Hermann) **107**, 129; Gibbsit (v. Dems.) **106**, 68; Hamartit (Nordenskjöld) **106**, 506; Hartit (Rumpf) **107**, 189; Hauyn (Kenngott)

- 106, 363 u. 364; (Rammelsberg) 106, 367; (Varrentrapp) 106, 367; (Whitney) 106, 365 u. 366; Hydrargillit (Hermann) 106, 68 u. 72; Hydrotachylit (Petersen) 106, 73; natürliche Kalzphosphate (v. Dems.) 106, 145; Korundophyllit (Shepard) 106, 190; Labradorit (Oudemans) 106, 56; Laxmannit (Nordenskjöld) 107, 491; Magnetkies (Petersen) 106, 141; Paragonit (v. Kobell) 107, 167; mikroskopische, des Pencatites (Hauenschild) 108, 60; Picotit (Petersen) 106, 138; Bestandtheile des Polykras nach Scheerer (Hermann) 107, 154; Polymignit nach Berzelius (v. Dems.) 107, 152; mikroskopische, des Predazzites (Hauenschild) 108, 60; Rothgiltigerz (Petersen) 106, 143; Samarskit (Hermann) 107, 139; Simonyit (Tschermak) 108, 59; Tachylit (Petersen) 106, 76; Thonerdepicotit (v. Dems.) 106, 140; Constitution der Turmaline (Rammelsberg) 108, 173 u. 180; über das Wasser der Hydrosilicate (v. Kobell) 107, 159; Wawellit (Hermann) 106, 68; Yttrilmenit (v. Dems.) 107, 140.
- Mineralien*, Heteromerie ders. (Hermann) 107, 151; neue, Aqucreptit (Shepard) 106, 190; Cyanochalcit (Hermann) 106, 63; Laxmannit von Beresowsk (Nordenskjöld) 107, 491; Simonyit von Hallstadt (Tschermak) 108, 59.
- Mineralwässer*, Vergleichung des Gehalts an kohlen-saurem Eisenoxydul in einigen Stahlbrunnen (Fresenius) 107, 216; Jodquelle von Hall (Kauer) 107, 256; Kohlensäuregehalt einiger, verglichen mit dem des Lamscheider Mineralbrunnens (Fresenius) 107, 216; Lamscheider Mineralbrunnen (v. Dems.) 107, 206; Lubatschowitzer Jodquelle (Ferstl) 107, 256; Jodquelle zu Roy (Barber) 107, 255; Weinbrunnen zu Schwalbach (Fresenius) 107, 205; Tönnisteiner Heil- und Stahlbrunnen (v. Dems.) 107, 193; s. a. Wasser.
- Müries, G. a. Otto.
- Molekularumsetzungen* in Lösungen (Müller) 106, 321 u. 335.
- Monacetyl-Saliretin* (Schützenberger) 107, 437.
- Monoäthylamin* aus Propionitril (Linnemann) 106, 177.
- Monoäthylguanidin* (Hofmann) 108, 294.
- Monoäthylsulfoharnstoff*, Entschwefelung dess. (v. Dems.) 108, 290.
- Monobromacetyl-toluyldiamin* (Koch) 107, 381.
- Monobromdiacetyl-toluyldiamin* (v. Dems.) 107, 381.
- Monobromnaphthalin* und Chlorkohlensäureäther, :: Natriumamalgam (Eghis) 107, 384.
- Monobromstyrolenhydrür* (Berthelot) 107, 176.
- Monochloracetylendichlorid* (Berthelot u. Jungfleisch) 108, 103.
- Monochloräther* s. Bichloräther.
- Monojodnaphthalin* (Otto u. Müries) 106, 178.
- Monojodparaoxybenzoesäure* (Liechti) 108, 161.
- Monojodsalicylsäure* (v. Dems.) 108, 140, 143 u. 161.
- Monojodstyrolenhydrür* (Berthelot) 107, 176.
- Morin*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 299.

- Morkownikoff**, über die Acetonsäure, **106**, 123.
Most, verschiedene Alkohole aus den Destillationsrückständen dess. (Pierre u. Puchot) **108**, 191; Traubenanalysen (Classen) **106**, 9.
Müller, A., Studien über Affinität in Ferridacetatlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes, **106**, 321.
Mulder, Schwefelbestimmung, **106**, 444.
Muskovit, Constitution dess. (v. Kobell) **107**, 163; Natron-Muskovit (v. Dems.) **107**, 168.

N.

- Naphtalin**, Constitution dess. (Bauer u. Verson) **107**, 59; (Gräbe) **108**, 52; (Schäffer) **106**, 469; chemisch reines von Gerhartz (Vohl) **107**, 188; Isomerien seiner Abkömmlinge (Schäffer) **106**, 449; Vereinigung mit Wasserstoff (Berthelot) **107**, 173.
Naphtalincarboxylsäure (Eghis) **107**, 384.
Naphtalingelb [Dinitronaphtol] (Hofmann) **107**, 449.
Naphtalinroth (v. Dems.) **107**, 449.
Naphtalinsulfosäuren, α - und β -Modificationen (Schäffer) **106**, 450.
Naphtol, α - und β -Modification (v. Dems.) **106**, 453 u. 454; binitrirtes, :: Cyankalium (Hlasiwetz) **107**, 116.
Naphtolate der Alkalimetalle (Schäffer) **106**, 457.
Naphtolphosphorsäureäther, α - und β -Modification (v. Dems.) **106**, 460.
Naphtolsulfosäuren, α - und β -Modificationen (v. Dems.) **106**, 465.
Naphtylamin, fabrikationsmässige Gewinnung dess. (Hofmann) **107**, 450; :: salpetriger Säure (v. Dems.) **107**, 453.
Narcein, :: Jod (Stein) **106**, 310.
Naschold, H., über Sanguinarin, **106**, 385.
Natrium, :: Aetherarten (Wanklyn) **106**, 220; **107**, 106; zur Nachweisung der Phosphorsäure (Petersen) **106**, 151; über die Valenz dess. (Wanklyn) **107**, 260.
Natriumäthylat, absolutes (v. Dems.) **107**, 261.
Natriumäthylenoxyhydrat (v. Dems.) **107**, 261.
Natriumamalgam, :: unterschwefelsaurem Baryt (Otto) **106**, 61.
Natriumeisenkupfersulfuret **kupfersulfid** (Schneider) **108**, 43.
Natrium-Niobfluorid (Rammelsberg) **108**, 84.
Natriumperjodat, :: Chlor und Jod (Philipp) **107**, 368; s. a. Natron, überjodsaures.
Natriumsalicylhydrür, :: Buttersäureanhydrid (Perkin) **106**, 504.
Natriumtantalfuorid (Rammelsberg) **107**, 342.
Natrolith, Constitution dess. (v. Kobell) **107**, 162.
Natron, in alkoholischer Lösung s. Natronalkoholat; jodsaures, Verhalten dess. in der Hitze (Rammelsberg) **107**, 353; kohlen-saures, Verhalten des schmelzenden zu Kieselsäure (Rose) **108**, 211; s. a. Soda; ölsaures s. Seife; phosphorsaures, Verhalten des schmelzenden zu Adular (Rose) **108**, 209; saures pyrophosphorsaures (Bayer)

- 106**, 502; salicylig- und salicylsaures, wasserfreies (Perkin) **106**, 249; saures schwefligsaures, :: zur Darstellung hydroschwefliger Säure (Schützenberger) **108**, 189; überjodsaures, Verhalten dess. beim Erhitzen (Rammelsberg) **107**, 356, 357 u. 359.
- Natronalkoholat*, :: Aethylsenföl (Hofmann) **107**, 303; :: Salicylhydrür und Salicin (Perkin) **106**, 249 u. 250.
- Natron-Muskovit* [Paragonit] (v. Kobell) **107**, 168.
- Nessler's Reagens s. Kalium-Quecksilberjodid.
- Nevole, M., Analyse eines Schmelzproducts aus Pompeji, **106**, 312.
- Nickel* in basaltischen und doleritischen Gesteinen (Petersen) **106**, 80; Trennung von Kobalt und Eisen (v. Dems.) **106**, 143; in verschiedenen Mineralien (v. Dems.) **106**, 140, 141 u. 150; Condensation des nascirenden Wasserstoffs durch dass. (Raoult) **108**, 318.
- Nicklès, Manganfluorür-Fluorid, **106**, 384.
- Niederschläge*, Auswaschen ders. (Bunsen) **106**, 129.
- Niederselterser Mineralquelle*, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) **107**, 217.
- Niob* s. a. Niobium.
- Niobioxyd* (Rammelsberg) **108**, 93.
- Niobchlorid* (v. Dems.) **108**, 79.
- Niobfluorid* (v. Dems.) **108**, 82; Verbindung mit Kaliumfluorid (Hermann) **107**, 155.
- Niobige Säure* (v. Dems.) **107**, 132, 134 u. 158.
- Niobium*, Atomgewicht dess. (Rammelsberg) **108**, 79; Constitution und Eigenschaften seiner Verbindung. (Hermann) **107**, 139 u. 154; (Rammelsberg) **107**, 77 u. 334; **108**, 96; Verbindung mit Kohlenstickstoff (Deville) **106**, 155; krystallisirtes (v. Dems.) **106**, 155; metallisches (Rammelsberg) **108**, 77 u. 78; niedere Oxyde dess. (v. Dems.) **108**, 93; Reduction dess. (Marignac) **106**, 152.
- Niobium-Aluminium* (Marignac) **106**, 153.
- Niobiumwasserstoff* (v. Dems.) **106**, 152.
- Nioboxychlorid* (Rammelsberg) **108**, 80.
- Nioboxyd*, Bildung dess. (Hermann) **107**, 158.
- Nioboxyfluorid*, Reduction dess. (Rammelsberg) **108**, 77.
- Nioboxydsulfuret* (v. Dems.) **108**, 95.
- Niobsäure*, Anhydrid, Hydrate und Salze ders. (v. Dems.) **108**, 87 u. 88; Darstellung und Eigenschaften ders. (Hermann) **107**, 130, 154 u. 158; (Marignac) **106**, 153; niobige, Vorkommen ders. (Hermann) **107**, 149 u. 158.
- Niobyl* (Rammelsberg) **108**, 94.
- Nitroamidmethyltoluol*, α -Modification (Fittig, Ahrens u. Mattheides) **106**, 45.
- Nitroamidxylo*l (v. Dems.) **106**, 44.
- Nitrobenzoësäure*, Benzamidsäure aus ders. (Hübner u. Biedermann) **106**, 171.
- Nitrobromessütylen* (Fittig, Brückner u. Storer) **106**, 39.

- Nitrobromtoluol*, Reductionsproducte dess. (Körner) 108, 108.
*Nitrobromxylo*l (Ahrens) 106, 47.
Nitrocellulose, salpetersaure = Pyroxylin (Gintl) 107, 479; s. a. Pyroxylin.
*Nitrodiamidxylo*l (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 46.
*Nitrodibrommethylo*l (v. Dens.) 106, 46.
*Nitrodibromxylo*l (v. Dens.) 106, 46.
Nitromesitylen (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 38.
Nitromesitylensäure (v. Dens.) 106, 37.
Nitroparabromtoluylsäure (Ahrens) 106, 48.
Nitrophenylschwefelsäure (Kolbe u. Gauhe) 106, 223.
Nitroxylphenylschwefelsäure (v. Dens.) 106, 223.
Nitrotyrosin, oxydirtes (Thudichum u. Wanklyn) 108, 47.
Nitroxylsulfobenzid (Glutz) 106, 157.
 Nordenskjöld, A. E. v., Analyse des Demidowit, 106, 66; Hamarrit = Hydrofluocerit, 106, 506; Laxmannit, ein neues Mineral aus Beresowsk, 107, 491.

O.

- Octylalkohol* aus dem Oel der *Curcas purgans* (Silva) 107, 125.
 Odet u. Vignon, Darstellung des Salpetersäureanhydrids, 108, 313.
 Oel zur Erzeugung einer schönen Patina auf Bronze (Magnus) 107, 498.
Oelsäure, Löslichkeit ihrer Salze in Aether (Märcker u. Schulze) 108, 194.
Oenanthylsäure aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102.
 Olivenöl s. Oel.
Olivin, Vorkommen in irdischen Gesteinen (Petersen) 106, 137; Nickel- und Kobaltgehalt dess. (v. Dems.) 106, 140 u. 150.
Oolith [Kalk], Löslichkeit in kohlen saurem Wasser (Cossa) 107, 126.
Opal, künstliche Bildung dess. (Rose) 108, 219; Tridymitgehalt dess. (v. Dems.) 108, 256.
Opiansäure, Hemipinsäure aus ders. (Liechti) 108, 154.
Opinsäure (v. Dems.) 108, 154 u. 157.
 Opl u. E. Lippmann, über Phenetosulfosäuren und einige Salze ders., 107, 447.
Orcin, Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 295 u. 297; aus Patelarsäure (Weigelt) 106, 198.
Organische Säuren, Einwirkung ders. auf die Nitrile der Fettsäure-Reihe (Gautier) 107, 249.
Organische Substanzen, Bestimmung des Selens in dens. (Rathke) 108, 321; — maassanalytische Bestimmung ders. im Wasser (Trommsdorff) 108, 386, 392 u. 409.
Orthodiazotoluol (Körner) 108, 108.
Orthojodbenzoësäure (v. Dems.) 108, 107.
Orthojodtoluol (v. Dems.) 108, 107.

- Orthokresol* (Körner) 108, 108.
- Osmiamidverbindung* Fremy's, :: thierischen Geweben (Owsjannikow) 108, 186.
- Otto, R., Verhalten des Chondrins zu Schwefelsäure und Baryhydrat 107, 506; Reduction der Unterschwefelsäure, 106, 61.
- Otto, Löwenthal u. v. Gruber, über Toluolbisulfoxyd und Toluol-sulfür, 107, 486.
- Otto, R. u. G. Möries, über Quecksilbernaphthyl und einige Naphthal-derivate, 106, 177.
- Oudemans, A. C., eine merkwürdige Holzversteinering, 106, 54; Analyse zweier Labradorite, 106, 56; über das Aussalzen der Seife, 106, 51; Analyse einer Smalte, 106, 55; eine Zink-Eisenlegirung, 106, 56.
- Owsjannikow, Ph., über die Einwirkung der Osmiamidverbindung Fremy's auf thierische Gewebe, 108, 186.
- Oxaläther*, :: Natrium (Wanklyn) 106, 222; :: Zinkäthyl (Frankland u. Duppa) 106, 419; s. a. Aether, oxalsaurer.
- Oxalsäure* aus Acetylen (Berthelot) 108, 127; Bestandtheil des Aesculetins (Rochleder) 106, 297; Aether ders. s. Oxaläther: und Glycerin, Allylalkohol aus dens. (Tollens u. Henniger) 107, 183; aus Harnsäure (Sokoloff) 107, 282; Normallösung, :: Licht (Trommsdorff) 108, 391; Aether ders. zur Darstellung neuer Glieder der Milchsäure-Reihe (Frankland u. Duppa) 106, 418.
- Oxanthracen* = Oxyphoten (Fritzsche) 106, 286.
- Oxatolylsäure*, Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 303.
- Oxatyl*, constituirendes Radical der Milchsäure-Reihe (Frankland u. Duppa) 106, 425.
- Oxybenzoësäure* aus Orthojodbenzoësäure (Körner) 108, 107.
- Oxybinitrophosen* (Fritzsche) 106, 283.
- Oxybinitrophoten* [Reactif] (v. Doms) 106, 279.
- Oxycatechuretın* (Rochleder) 106, 309.
- Oxyisobuttersäure* mit Acetonsäure und Dimethoxalsäure identisch (Morkownikoff) 106, 124.
- Oxymalonsäure* s. Tartronsäure.
- Oxymethylen*, Methin aus dems. (Theilkuhl) 106, 226.
- Oxynaphtochinon* (Gräbe) 108, 49.
- Oxynaphtochinonsulfosäure* (v. Doms) 108, 51.
- Oxyphenylamidopropionsäure*, Identität des Tyrosins mit einer solchen (Barth) 107, 114.
- Oxyphoten*, identisch mit Oxanthracen und Paranaphthalöse (Fritzsche) 106, 286.
- Oxysalicylsäure* (Liechti) 108, 140 u. 150.
- Oxysulfobenzid* (Glutz) 106, 156.
- Oxyzimmtsäure* [Phenylxyacrylsäure] (Glaser) 106, 161.
- Ozon*, Gegenwart in der Luft (Struve) 107, 503.

P.

- Palladium*, :: Wasserstoff (Böttger) 107, 41; (Graham) 106, 426; (Poggendorff) 108, 232.
- Palladiumhydrür* (v. Doms.) 108, 234.
- Papier* s. a. Filtrirpapier.
- Parasculetin*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 298.
- Parabromtoluylsäure* (Ahrens) 106, 47.
- Parachloramidobenzoësäure* (Hübner u. Biedermann) 106, 169.
- Para-Chlorbenzoësäure* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 272.
- Parachlornitrobenzoësäure* (Hübner u. Biedermann) 106, 169.
- Paradibromtoluylsäure* (Ahrens) 106, 48.
- Paradichlorbenzoësäure* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 270 u. 276.
- Paraffin*, Oxydationsproduct dess. (Gill u. Meusel) 107, 101.
- Paragonit*, Analyse und Constitution dess. (v. Kobell) 107, 167 u. 168.
- Paramaphtalèse* = Oxyphoten (Fritzsche) 106, 286.
- Paranaphtalin* s. a. Anthracen.
- Paraoxybenzoësäure* (Barth) 107, 113, 283, 405 u. 409.
- Paraphenetosulfosäure* (Opl u. Lippmann) 107, 447.
- Paraphosen* (Fritzsche) 106, 279.
- Paraphoten* (v. Doms.) 106, 275.
- Parasorbinsäure* aus Mannit (Tollens u. Henniger) 107, 185.
- Para-Tetrachlorbenzoësäure* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 278, 282 u. 283.
- Para-Tetrachlorbenzyl*, essigsäures (v. Doms.) 108, 275.
- Para-Trichlorbenzoësäure* (v. Doms.) 108, 275 u. 280.
- Parmelia parietina*, Chrysophansäure aus ders. (Rochleder) 107, 374.
- Parmelia scruposa*, Patellarsäure in ders. (Weigelt) 106, 193.
- Patchoulicampher* (Gal) 107, 182.
- Patchouliöl* (v. Doms.) 107, 183.
- Patellaria scruposa* s. *Parmelia scruposa*.
- Patellarsäure*, eine neue Flechtensäure in der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scrup.*) (Weigelt) 106, 193 u. 199.
- Paterno, E., über Dichloraldehyd, 106, 313; über Trichloracetal und die Bildung von Chloral, 106, 64.
- Paterno, E. u. D. Amato, Synthese des Crotonaldehyds, 107, 507.
- Patina*, Erlangung einer schönen auf Broncen in grossen Städten (Magnus) 107, 496.
- Paul, B. H., über den Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls, 106, 440.
- Paulinenquelle* zu Bad Schwalbach (Fresenius) 107, 216.
- Pechstein* s. Resinit.
- Peligot u. A. Valenciennes, Darstellung des metallischen Urans, 106, 255.

- Pelouze, E., über die Löslichkeit des Schwefels in den Steinkohlentheerölen, **108**, 128.
- Pencatit*, mikroskopische Analyse dess. (Hauenschild) **108**, 60.
- Pennin*, Constitutionsformel dess. (v. Kobell) **107**, 162.
- Pentachlorbenzyl*, essigsäures (Beilstein u. Kuhlberg) **107**, 275.
- Pentachlornaphtalin* (Gräbe) **108**, 50.
- Pentachloroxynaphtochinon* (v. Dems.) **108**, 49.
- Pentachlortoluol* (Beilstein u. Kuhlberg) **108**, 265; Isomere dess. (v. Dens.) **108**, 274 u. 280.
- Pentamethyleucanilin*, Trijodmethylat dess. (Hofmann u. Girard) **107**, 477.
- Pentathionsäure*, Bildung ders. bei Einwirkung des Wasserdampfes auf schmelzenden Schwefel (Meyers) **108**, 123.
- Peptontheorien* und Aufsaugung eiweissartiger Substanzen (Brücke) **107**, 119.
- Perchlorbenzol* (Beilstein u. Kuhlberg) **108**, 283 u. 285.
- Perchloroxynaphtalinsäure* (Gräbe) **108**, 48.
- Perchlortoluol* (Beilstein u. Kuhlberg) **108**, 281 u. 283.
- Peridote*, künstliche Darstellung ders. (Lechartier) **106**, 244.
- Perjodate*, Bildung und Reaction. ders. (Philipp) **107**, 365; s. a. Ueber jodsäure.
- Perkin, W. H., über Butyrosalicylhydrat und Butyrocumarinsäure **106**, 504; über die Einwirkung des Chlorkalks auf Anilin, **107**, 61; Darstellung des wasserfreien salicylensäuren und salicylsäuren Nitrats, **106**, 249.
- Perubalsam* (Delafontaine) **107**, 314; (Kachler) **107**, 307; zur Darstellung des reinen Benzylalkohols (v. Dems.) **106**, 254.
- Petersen, Th., über den Basalt und Hydrotachylit von Rossdorf bei Darmstadt, **106**, 73; Chrompicotit von Dun Mountain, Neuseeland **106**, 137; Magnetkies von Auerbach, **106**, 141; über phosphorsäuren Kalk und die Bedeutung des Apatits als Gemengtheil der krystalinischen Felsarten, **106**, 145; zur Kenntniss des Rothgiltigerzes **106**, 143.
- Petroleum*, amerikanisches, neue Producte [Kohlenwasserstoffe] aus dems. (Lefèbvre) **107**, 251; s. a. Steinöl.
- v. Pettenkofer's Methode der Kohlensäurebestimmung, Notiz über dies. (Gottlieb) **107**, 488.
- Pflanzenfasern* s. a. Garne und Gewebe.
- Pflanzenleim* aus Hafer (Kreusler) **107**, 21.
- Phenetosulfosäuren* (Opl u. Lippmann) **107**, 447.
- Phénizienne* s. Phenylbraun.
- Phenol* aus Acetylschwefelsäure (Berthelot) **107**, 189; **108**, 251; aus Aethylendisulfonsäure und Isäthionsäure (v. Dems.) **108**, 251; Derivat des Benzols (Rochleder) **106**, 295; bernsteinsäure (Weselsky) **107**, 115; kohlen-säures (Kempf) **107**, 508; ein Oxidkohlenwasserstoff (Glutz) **106**, 156; zur Darstellung des Phenyl-

- brauns (Bolley) 108, 359; geschmolzenes und Rhodankalium, :: schwefelsaurem Diazobenzol (Clemm) 108, 320; aus Toluolsulfosäure (Barth) 107, 113.
- Phenyläther* (Clemm) 108, 320.
- Phenylbibrompropionsäure* (Glaser) 106, 160.
- Phenylbichlorpropionsäure* (v. Dems.) 106, 160.
- Phenylbraun* (Bolley) 108, 359.
- Phenylbrommilchsäure* (Glaser) 106, 159.
- Phenylbrompropionsäure* (v. Dems.) 106, 160.
- Phenylchlorbrompropionsäure* (v. Dems.) 106, 160.
- Phenylchlormilchsäure* (v. Dems.) 106, 159.
- Phenylchlorpropionsäure* (v. Dems.) 106, 160.
- Phenylharnstoff*, geschwefelter s. Diphenylsulfocarbamid.
- Phenylhydrat*, Verbindung mit Kohlensäure (Barth) 106, 128.
- Phenyljodpropionsäure* (Glaser) 106, 161.
- Phenylmilchsäure* (v. Dems.) 106, 159.
- Phenylloxyacrylsäure* [Oxyzimmtsäure] (v. Dems.) 106, 161.
- Phenylpurpursäure* (Sommaruga) 107, 191.
- Phenylsäure*, :: Phosgenäther und Natrium (Wilm u. Wischin) 106, 49.
- Phenylschwefelsäure* (Rathke) 108, 355; (Berthelot) 108, 255.
- Phenylsenföhl*, Darstellung und Eigenschaften dess. (Hofmann) 107, 305 u. 306; 108, 130.
- Phenylurethan*, halbgeschwefelter u. geschwefelter (Hofmann) 107, 306.
- Philipp, J., über Bildung und einige Reactionen der Perjodate, 107, 365.
- Phipson, Eigenschaften des Rhodanammoniums, 106, 126.
- Phlobaphen* (Rochleder) 107, 387 u. 391.
- Phlogopit*, Aspidolith ein mit dems. verwandtes Mineral (v. Kobell) 107, 165.
- Phloretinsäure*, Constitution ders. (Barth) 107, 113 u. 405.
- Phloridzin*, Vorkommen in Pflanzenstoffen (Rochleder) 106, 299.
- Phloroglucin*, Vorkommen, Constitution und Verbindung dess. (v. Dems.) 106, 296, 298 u. 307.
- Phosen* (Fritzsche) 106, 279, 281 u. 284.
- Phosgen*, :: Anilin und organischen Verbindungen (Wilm u. Wischin) 106, 49 u. 50; aus Doppelchlorkohlenstoff (Schützenberger) 107, 383; :: Phenol (Kempf) 107, 508.
- Phosphonitryl* (Gladstone) 106, 442.
- Phosphor*, :: Ammoniak (Blondlot) 107, 319; (Commaile) 108, 97; Gehalt des Schmiedeeisens und Stahls (Paul) 106, 440; schwarzer (Blondlot) 107, 320; (Commaile) 108, 97 u. 98; stickstoffhaltige Verbindung dess. (Gladstone) 106, 442.
- Phosphorsäure*, Gehalt ders. in basaltischen Gesteinen (Petersen) 106, 79; in der Baumwolle (Calvert) 107, 122; mittelst Natrium nachzuweisen (Petersen) 106, 151; Gehalt der Schalsteine (v. Dems.) 106, 146.

- Phosphorsäureanhydrid* und Benzoësäure, :: Salzsäuregas (Friede) 107, 505.
- Phosphorsäure-Naphtoläther* (Schaeffer) 106, 460.
- Phosphorsuperchlorid*, :: Bichloräther und Aethylchloräther (Lieber) 106, 98 u. 102; :: Chlorkohlenstoff (Rathke) 108, 326; :: Pikrinsäure (Clemm) 108, 319; :: Schwefelsäure (Williams) 106, 124.
- Phosphortribromür*, :: Aetherarten (Lieben) 106, 99, 103 u. 108.
- Phosphorwasserstoff* bei Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor (Commaille) 108, 97; mittelst Natrium zur Nachweisung der Phosphorsäure (Petersen) 106, 151.
- Phosphorwasserstoff-Phosphorhydrat* (Blondlot) 107, 320.
- Photen*, Eigenschaft dess. und Reindarstellung (Fritzsche) 106, 234.
- phosphenhaltiges = Anthracen (v. Dems.) 106, 285.
- Phthalsäure*, Oxydationsproduct des Benzols und der Benzoësäure (Carius) 106, 164 u. 168; aus Chloroxynaphtalinsäure (Gräbe) 108, 51.
- Physiologische Chemie*. Chiningehalt des Harns (Kerner) 108, 152.
- Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper (Struve) 106, 502; katalytische Wirkung organischer Materien (Schönbein) 106, 257; Mikrozyma, Alkoholgährung hervorruhend (Béchamp) 107, 447; über die Peptontheorien und die Aufsaugung eiweissartiger Substanzen (Brücke) 107, 119; Ueberosmiumsäure und Fremy's Osmiamidverbindung als histolog. Reagens (Owsjannikow) 108, 186.
- Picotit*, Analysen dess. (Petersen) 106, 138.
- Pierre, Is. u. Ed. Puchot, über die Producte der alkoholischen Gährung verschiedener Zuckersäfte, 108, 191.
- Pikrinsäure*, die ders. entsprechenden Haloidverbindungen und deren Derivate (Clemm) 108, 319; Verbindung mit Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 467; Verbindung ders. mit Trimethylchrysanilin (Hofmann) 107, 459 u. 460.
- Platin*, Ueberzüge auf Glas, Porcellan und Steingut (Böttger) 107, 43; Verbindung mit Kohlenoxyd und Chlor (Schützenberger) 107, 126; glühendes, :: Methylalkohol (Hofmann) 107, 414.
- Platinschwamm*, :: Chlor und Kohlenoxydgas (Schützenberger) 107, 126.
- Poggendorff, J. C., über das galvanische Verhalten des Palladiums, 108, 232.
- Polariskopisches* Verhalten der Aepfelsäure (Ritthausen) 107, 229; der Asparaginsäure (v. Dems.) 107, 227; der Glutaminsäure (v. Dems.) 107, 238; der Glutansäure (v. Dems.) 107, 239; des Hydrocinchonins (Caventou u. Willm) 108, 63; der Inulinlösungen (Ferrouillat u. Savigny) 107, 436.
- Polykras*, Krystallform und Zusammensetzung dess. (Hermann) 107, 152 u. 154.
- Polymignit*, Krystallform und Zusammensetzung dess. (v. Dems.) 107, 152.

- Polyvaleral* (Wanklyn) 107, 107.
- Porcellan*, Verplatiniren dess. (Böttger) 107, 43.
- Porcellanofenfeuer*, :: Bergkrystall (Rose) 108, 214.
- Porphyrit*, Phosphorsäuregehalt dess. (Petersen) 106, 148.
- Predazsit*, mikroskopische Analyse dess. (Hauenschild) 108, 60.
- Prehnit*, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 161.
- Preis, K., über das Kaliumeisensulfid, 107, 10 u. 64.
- Prillieuz, E., über den Einfluss künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen, 107, 441.
- Propan* [Propylhydrid], Derivate dess. (Schorlemmer) 107, 262.
- Propin* (Theilkuhl) 106, 226.
- Propiodiacetodiamid* (Gautier) 107, 251.
- Propionitril*, :: Essigsäure (v. Dems.) 107, 250; Propionsäure aus dems. (Linnemann u. Siersch) 106, 173.
- Propionsäure* mittelst Aetherschwefelsäure und Cyankalium (v. Dems.) 106, 172 u. 174; Scheidung von der Ameisensäure (Barfoed) 108, 15.
- Propylalkohol*, Darstell. und Trennung von Aethylalkohol (Chapman u. Smith) 107, 258; Synthese des normalen primären (Linnemann u. Siersch) 106, 172; aus den Destillationsrückständen des Mostes und der Weintrestern und dem Rübensafte (Pierre u. Puchot) 108, 191; aus Propan (Schorlemmer) 107, 263; aus Propionsäureanhydrid (Linnemann u. Siersch) 106, 174.
- Propylallylen* (Friedel) 108, 100.
- Propylamin* aus Propyljodid (Silva) 107, 507.
- Propylbromür* (Linnemann u. Siersch) 106, 175.
- Propylen*, :: Chromsäure (Berthelot) 107, 186; gechlortes, :: Natrium (Friedel) 108, 100; aus Sumpfgas (Berthelot) 107, 169.
- Propylenchlorid* (Schorlemmer) 107, 264.
- Propylglykol* (v. Dems.) 107, 264.
- Propylhydrid* [Propan], Derivate dess. (v. Dems.) 107, 262.
- Propyljodid*, :: cyansaurem Silber (Silva) 107, 506.
- Propyljodür* (Linnemann u. Siersch) 106, 174.
- Propylphycit* = Hydroxyglycerin (Carius) 106, 63.
- Propylverbindungen*, vom Gährungs-Propylalkohol abgeleitete (Chapman u. Smith) 107, 257.
- Propylwasserstoff* aus amerikanischem Petroleum (Lefèbvre) 107, 251.
- Protocatechusäure* [Aescylsäure] (Rochleder) 106, 296; = Carbohydrochinonsäure (Malin) 107, 115; Spuren ders. bei Darstellung der Oxybenzoësäure (Senhofer) 107, 114; aus Sulfanissäure (Malin) 107, 114 u. 317.
- Proteinstoffe*, thierische, Asparaginsäure aus dens. (Kreusler) 106, 446 u. 107, 240; des Hafers (v. Dems.) 107, 17; der Lupinen und Mandeln s. Conglutin; des Maissaamens (Ritthausen) 106, 471.
- Pseudopropylcarbinol* [Gährungsbutylalkohol] (Lieben u. Rossi) 107, 432.
- Pseudotoluidin* aus Amidodracyl- und Anthranilsäure (Rosenstiehl)

- 108, 126 u. 127; Constitution dess. (Körner) 108, 107; aus Toluidin (Rosenstiehl) 106, 446.
- Puchot, Ed. s. Pierre, Is.
- Purpurogallin* (Girard) 108, 313.
- Pyknometer*, Modification dess. (Gintl) 108, 118.
- Pyrmonter* Mineralquellen, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 216 u. 217.
- Pyrometrie* mittelst Marmor oder Kalkspath (Lamy) 107, 382.
- Pyrogallussäure*, Oxydation ders. (Girard) 108, 312.
- Pyrophosphonitrylsäure* (Holmes) 106, 442.
- Pyrophosphotriamidsäure* (Gladstone) 106, 443.
- Pyroxene*, künstliche Darstellung ders. (Lechartier) 106, 244.
- Pyroxylin*, Constitution dess. (Gintl) 107, 478.
- Pyrus Malus*, Isophloridzin aus den Blättern (Rochleder) 107, 385.

Q.

- Quadrichloräther*, Malaguti'scher (Lieben) 106, 116.
- Quarz*, Verwandlung dess. in Tridymit (Rose) 108, 213, 214 u. 217.
- Quecksilber*, Amalgam für Elektrisirmaschinen (Böttger) 107, 47; latente Verflüchtigungswärme dess. (Marignac) 107, 9.
- Quecksilberchlorür* s. a. Calomel.
- Quecksilberjodid*, Dampf dess., :: Gold (Debray) 107, 254; Verbindung mit Quecksilbermethyljodid (Rathke) 108, 344.
- Quecksilbermethyljodid*, Verbindung dess. mit Quecksilberjodid (v. Döms.) 108, 344.
- Quecksilbernaphtyl* (Eghis) 107, 384; (Otto u. Möries) 106, 177.
- Quecksilberoxyd* zur Verbrennung chlorhaltiger organischer Substanzen (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 269; :: geschwefeltem Phenylharnstoff und Anilin (Hofmann) 108, 136; salpetrig- und salpetersaures, :: Tyrosin (Thudichum u. Wanklyn) 108, 46.
- Quecksilberphenyl* (Würtz) 107, 426.
- Quercetin*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 296; aus Weichselblättern (v. Döms.) 107, 386.
- Quercetinsäure*, Constitution ders. (v. Döms.) 106, 296.
- Quercitron*, damit gefärbte Thibetstoffe, :: Essigsäure und Phosphorsäure (Stein) 107, 322.

R.

Rambouillet-Wolle s. Schafwolle.

- Rammelsberg*, C., Analyse des blauen Haun vom Vesuv, 106, 367; über das Verhalten der jodsauren und überjodsauren Salze in der Hitze, und die Bildung der letzteren aus Jodüren durch Superoxyde, 107, 353; Verbindungen des Tantals und Niobs, 107, 334; 108, 77; Zusammensetzung der Turmaline, 108, 173.

- Raoult**, Condensat. des nascirenden Wasserstoffs durch Nickel, 108, 318.
- Ratanhin** [Angelin] und seine Verbindungen (Gintl) 106, 121; 108, 416.
- Rath**, G. vom, Krystallform der Asparaginsäure und Glutaminsäure, 107, 224 u. 234; Berzelin von Albano, 106, 365; Meteorit von Krähenberg, 108, 163.
- Rathke**, B., Verbindungen des Schwefels und Selens, 108, 244; Beiträge zur Kenntniss des Selens, 108, 235 u. 321.
- Regenwasser**, salpetrigsaures Ammoniak in dems. (Struve) 107, 504; Wasserstoffsperoxyd in dems. (Schmid) 107, 60; (Struve) 107, 503; (Hagenbach) 106, 270; (Schönbein) 106, 270.
- Reindel**, F., basische Zink- und Kupfersalze, 106, 371.
- Reinolds**, E., die Isolirung des Sulfocarbonyl-Harnstoffs, 107, 103.
- Renthierflechte** [*Cladonia rangif.*], Branntwein aus ders. (Stenberg) 106, 416.
- Renard**, A., über den Stickstoffverlust bei der Runkelrübenzuckerfabrikation, 107, 427; Titirung des Zinks, 106, 256.
- Resinit**, :: Wasser (Cossa) 106, 382.
- Resorcín** (Rochleder) 106, 295.
- Resorption** s. Aufsaugung.
- Rhamnegin** [Xanthorhamnin] (Stein) 106, 8; Spaltung dess. (Schützenberger) 107, 265.
- Rhamnetin** (Stein) 106, 1; Zusammensetzung dess. (Schützenberger) 107, 266.
- Rhamnetinbleioxyd**, :: Acetyl-Rohrzucker (v. Dems.) 107, 437.
- Rhamnín** (Stein) 106, 1.
- Rhamningummi** (v. Dems.) 106, 5.
- Rhamnusbeeren**, über die Farbstoffe ders. (v. Dems.) 106, 1; s. a. Gelbbeeren.
- Rhein** zur Darstellung der Chrysophansäure (Rochleder) 107, 378.
- Rhodan** s. Sulfoeyan.
- Rhōadin** und Rhöagenin (Hesse) 108, 58.
- Riche**, über Legirungen von Kupfer und Zinn, 107, 289.
- Ripidolith**, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Ritthausen**, H., Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure, 106, 445; 107, 218; über die Proteinstoffe des Maissaamens, 106, 471.
- Rochleder**, Fr., Benzolderivate, 106, 293; Catechin und Catechurgerbstoff, 106, 307; Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* Borckh., 107, 385; Chrysophansäure, 107, 374; Isocitronensäure 106, 320; gelber Krappfarbstoff, 107, 120.
- Rohrzucker**, acetylirt, :: Rhamnetinbleioxyd (Schützenberger) 107, 437; Vorkommen dess. in der Krappwurzel (Stein) 107, 444; s. a. Zucker.
- Rohwolle** s. Schafwolle.
- Rommier**, über einen neuen Farbstoff [Xylindeln], 107, 120.
- Root**, E. W., Analyse des Enargits aus Californien, 106, 191.

- Rosanilin* aus Azoditolyldiamin (Hofmann) 107, 455; aus Diphenylsulfocarbamid und Toluidin (v. Dems.) 108, 138; Jodhydrat dess. (Hofmann u. Girard) 107, 476.
- Rosanilin-Acetat* zur Fabrikation des Jodgrüns (v. Dens.) 107, 463.
- Roscoë, H. E., Untersuchungen über Vanadium, 108, 303.
- Rose, G., krystallisirte Kieselsäure auf trockenem Wege, 108, 208; Vorkommen des Tridymits in der Natur, 108, 256.
- Rosenstiehl, A., über die Beziehungen der Amidobenzoësäuren zu den Toluidinen, 108, 125; über eine neue, mit dem Toluidin isomere Base, 106, 446.
- Rossi, A. s. A. Lieben.
- Rostfleck*e, Entfernung ders. aus der Wäsche (Böttger) 107, 50.
- Rothein* s. Phenylbraun.
- Rothgültigerz*, zur Kenntniss dess. (Petersen) 106, 143.
- Rothweinfleck*e, Entfernung ders. aus der Wäsche (Böttger) 107, 50.
- Royer* Jodquelle bei Freistadt in Schlesien, Analyse ders. (Barber) 107, 255.
- Redaction des Journals, die Symbole für die Atomgewichte der unzerlegten Körper, 107, 1.
- Rubrophlobaphen* (Rochleder) 107, 391 u. 395.
- Rübenmelasse*, Asparaginsäure und Glutaminsäure aus ders. (Ritt-hausen) 107, 240.
- Rufgallussäure* (Löwe) 107, 296.
- Rumpf, J., über den Hartit von Oberdorf und den angrenzenden Gebieten von Voitsberg und Köflach in Steiermark, 107, 169.
- Runge's Blau (Perkin) 107, 61.
- Runkelrüben*, Producte der Gährung des Saftes (Pierre u. Puchot) 108, 191; Stickstoffverlust bei der Zuckerfabrikation (Renard) 107, 427.
- Rutyl*en, Tereben aus dems. (Bauer u. Verson) 107, 55.
- Rutyl*enbromid, :: alkoholischer Kalilösung (v. Dens.) 107, 51.
- Rutil*, reine Titansäure aus dems. (Streit u. Franz) 108, 65.

S.

- Sächsischblau* [Indig], Erkennung auf Garn und Geweben (Stein) 107, 325.
- Salicin*, :: Natriumalkohol (Perkin) 106, 250.
- Salicyläther* s. Salicylsäureäther.
- Salicylaldehyd* (Rochleder) 106, 295.
- Salicylhydrür* zur Darstellung des wasserfreien salicylig- und salicylsäuren Natrons (Perkin) 106, 249.
- Salicylige* Säure, Constitution und Vorkommen ders. (Rochleder) 106, 300.
- Salicylsäure*, Constitution ders. (v. Dems.) 106, 295; jodirte (Liechti) 108, 140; aus Toluolsulfosäure (Barth) 107, 113 u. 283.

- Salicylsäureäther* (Wilm u. Wischin) 106, 49.
- Saligenin*, Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 295.
- Saligenin-Glykosid* (Schützenberger) 107, 437.
- Salmiak*, latente Verflüchtigungswärme dess. (Marignac) 107, 7; zur Gewinnung des Zinks auf nassem Wege (Jungkann) 106, 132; s. a. Chlorammonium.
- Salpetersäure*, Darstellung des Anhydrids ders. (Odet u. Vignon) 108, 313; :: Gemisch von Blei- und Baryumsperoxyd (Böttger) 107, 48; Bestimmung in den Brunnenwässern (Fleck) 108, 53; (Trommsdorff) 108, 409; Verbindung mit Jodgrün (Hofmann u. Girard) 107, 468; Isopropyläther ders. (Silva) 108, 106; im Pyroxylin (Gintl) 107, 482; und saures chromsaures Kali zur Bestimmung des Selen in organischen Substanzen (Rathke) 108, 322.
- Salpetrige Säure*, Isopropyläther ders. (Silva) 108, 106; maassanalytische Bestimmung in Brunnenwässern (Trommsdorff) 108, 403.
- Salzsäure*, Vorgang bei der Aetherification mittelst ders. (Friedel) 107, 504; Arsengehalt ders. (Stenberg) 106, 416; und Luft, :: Licht (Tyndall) 107, 5; :: absolutem Natriumäthylat (Wanklyn) 107, 261; zur Darstellung des Schwefels aus Sodartückständen (Schaffner) 106, 85; :: unterschwefligsaurem Natron (Rathke) 108, 237; zur Gewinnung des Zinks auf nassem Wege (Jungkann) 106, 133.
- Samarskit*, Krystallform, Zusammensetzung und Vergleichung mit ähnlichen Mineralien (Hermann) 107, 139 u. 151.
- Sanguinaria canadensis*, Sanguinarin aus ders. (Naschold) 106, 386.
- Sanguinarin*, Eigenschaften und Zusammensetzung dess. (v. Doms.) 106, 385; Absorption des Lichtes durch die Lösungen (v. Doms.) 106, 407.
- Sapogenin*, Formel dess. (Rochleder) 106, 306.
- Sapota Muellieri*, Balata aus ders. (Sperlich) 107, 117.
- Saubohnenlegumin*, :: Schwefelsäure (Ritthausen) 107, 219 u. 220.
- Sauerbrunnen* s. Mineralwässer.
- Sauerkleesalz* s. Kali, saures kleesaures.
- Sauerstoff* mittelst Baryt und atmosphärischer Luft (Gondolo) 107, 252; bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur aus mit verdünnter Salpetersäure übergossenem Bleisuperoxyd und Baryumsperoxyd (Böttger) 107, 48; :: Diamylen und Diamylenoxyd (Bauer u. Verson) 107, 52; Entwicklung dess. durch die Pflanzen im künstlichen Lichte (Prillieux) 107, 442; :: schmelzendem Photen (Fritzsche) 106, 290; :: Zinkäthyl (Frankland u. Duppa) 106, 448.
- Schäffer, L., über Isomerien bei den Naphtalinabkömmlingen, 106, 449.
- Schaffner, M., über die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodartückständen, 106, 82.
- Schafwolle*, Zusammensetzung der rohen (Märcker u. Schulze) 108, 193.
- Schalsteine*, Phosphorsäuregehalt ders. (Petersen) 106, 146.

Schieferfarbe für Zinkbedachungen (Böttger) 107, 46.

Schiessbaumwolle s. Pyroxylin.

Schlüsing, Th., über das Wachstum des Tabaks bei gehemmter Transpiration, 107, 438.

Schmelzproduct, Analyse eines pompejanischen (Nevole) 106, 312.

Schmelzpunkt der Kupferzinnlegirungen (Riche) 107, 291; von Gemischen der Zimmtsäure und Benzoësäure (Kachler) 107, 312.

Schmid, W., Wasserstoffsperoxyd in der Atmosphäre, 107, 60.

Schmiedeeisen, Phosphorgehalt (Paul) 106, 440.

Schmutz, Bestimmung dess. in der rohen Schafwolle (Märcker u. Schulze) 108, 198.

Schneider, R., über neue Schwefelsalze, 108, 16.

Schönbein, C. F., über den thätigen Zustand der Hälfte des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs und ein darauf beruhendes höchst empfindliches Reagens auf Blausäure und die löslichen Cyanmetalle, 106, 263; über das Wasserstoffsperoxyd, als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen, 106, 257; Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in der Atmosphäre, 106, 270.

Schorlemmer, C., über die Derivate des Propans, 107, 262.

Schützenberger, P., eine neue Chromessigsäureverbindung, 107, 124; über die Farbstoffe der Gelbbeeren, 107, 265; Synthese der Glykoside, 107, 436; die hydroschweflige Säure, eine neue Säure des Schwefels, 108, 189; Reactionen, bei welchen Kohlenoxychlorür entsteht, 107, 122; eine neue, Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff haltige Platinverbindung, 107, 126; Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Doppelt-Chlorkohlenstoff, 107, 383; Einwirkung von unterchloriger Säure auf ein Gemisch von Jod und Essigsäureanhydrid, 107, 108.

Schulze, E. s. M. Märcker.

Schwalbacher Stahlquellen, Gehalt an Kohlensäure und kohlensaurem Eisenoxydul (Fresenius) 107, 206, 216 u. 217.

Schwefel . . . s. a. Sulfo . . .

Schwefel, die hydroschweflige Säure, eine neue Säure dess. (Schützenberger) 108, 189; Verbindung. dess., :: Jod (Filhol u. Mellier) 107, 186; :: Jodwasserstoffsäure (Hautefeuille) 107, 429; Bestimmung dess. in kohlenstoffhaltigen Substanzen (Mulder) 106, 444; neue Salze dess. (Schneider) 108, 16; :: Schwefeläthyl (Rathke) 108, 243; Verhalten seiner allotropischen Modificationen zu Schwefelkohlenstoff (v. Dems.) 108, 235 u. 238; Verbindung. dess. mit Selen (v. Dems.) 108, 244; Wiedergewinnung aus Sodartickständen (Schaffner) 106, 82; Löslichkeit dess. in den Steinkohlentheerölen (Pelouze) 108, 128; und Wasser, Bildung des Schwefelwasserstoffs aus dens. (Meyers) 108, 123; Zwei- oder Vierwerthigkeit dess. (Rathke) 108, 336; Gehalt der reinen Wollfaser (Märcker u. Schulze) 108, 207.

Schwefeläthyl, :: Schwefel und Selen (Rathke) 108, 243.

Schwefeläthylbromid (v. Dems.) 108, 344.

- Schwefeläthyljodid*, :: Zinkäthyl (Rathke) 108, 345.
- Schwefeläthyl oxyd*, Constitution dess. (v. Doms.) 108, 354.
- Schwefelbernsteinsäure* (Weselsky) 107, 115.
- Schwefelblei*, krystallisirtes (Schneider) 108, 22.
- Schwefelcadmium*, krystallisirtes (v. Doms.) 108, 22; Verbindung mit Schwefeleisen (v. Doms.) 108, 29.
- Schwefelcalcium*, Zersetzung durch Salzsäure zur Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodartickständen (Schaffner) 106, 85.
- Schwefelcyan*, sogenanntes, aus Rhodan ammonium (Phipson) 106, 127.
- Schwefelcyan ammonium* aus Chlorschwefelkohlenstoff und Ammoniak (Rathke) 108, 326; Umwandlung in Harnstoff (Reinolds) 107, 103. s. a. Sulfo cyan ammonium.
- Schwefelcyanwasserstoffäther*, über die dem Senföl entsprechenden Isomeren dess. (Hofmann) 107, 301; 108, 129.
- Schwefeleisen*, Einfach- — (Sidot) 106, 319; magnetisches (v. Doms.) 106, 319; Verbindung mit Schwefelmetallen (Schneider) 108, 16; (Preis) 107, 10 u. 64.
- Schwefelharnstoff* s. Sulfo carbamid.
- Schwefelkalium-Schwefeleisen* (Preis) 107, 64; (Schneider) 108, 16; s. a. Kalium-Eisensulfid.
- Schwefelkohlenstoff*, :: Balata (Sperlich) 107, 117; Zersetzbarkeit dess. in der Hitze (Stein) 106, 316; :: alkoholischer Kalilösung (Rathke) 108, 331; :: allotropischen Modificationen des Schwefels und Selens (v. Doms.) 108, 235 u. 238.
- Schwefelkupfer*, quantitative Bestimmung des Kupfers als solches (Ulrici) 107, 110; Verbindung mit Schwefelkalium (Schneider) 108, 22 u. 37; s. a. Kupfersulfid.
- Schwefelmangan* [Manganprotosulfür] (Sidot) 106, 319.
- Schwefelnatrium*, Verbindungen mit den Sulfureten der Schwermetalle (Schneider) 108, 22.
- Schwefelniob* (Rammelsberg) 108, 95.
- Schwefeloxychlorid* (Schützenberger) 107, 383.
- Schwefelphosphorsäure* (Rathke) 108, 340.
- Schwefelplatin*, Verbindung mit Schwefelkalium (Schneider) 108, 22.
- Schwefelsäure*, Antimonoxydsalze ders. (Dexter) 106, 135; Beryllerde-Doppelsalze ders. (Klatzo) 106, 237; zweibasisches Bleioxydsalz (Barfoed) 108, 13; und Flussspath zur Aufschliessung des Titans (Streit u. Franz) 108, 72; hydrotimetrische Bestimmung der im Wasser enthaltenen Salze ders. (Trommsdorff) 108, 382; organische Derivate ders. (Rathke) 108, 351; :: Phosphorsuperchlorid (Williams) 108, 124; :: Proteinstoffen (Kreusler) 107, 240; (Ritthausen) 106, 445; 107, 218; latente Verflüchtigungswärme der concentrirten (Marignac) 107, 9.
- Schwefelsäureanhydrid*, :: Doppelt-Chlorkohlenstoff (Schützenberger) 107, 383.
- Schwefelsäureoxychlorid* (Williams) 108, 124.

- Schwefelselen*, Krystallform dess. (Rathke) 106, 252; zur quantitativen Bestimmung des Selens (v. Dems.) 108, 250.
- Schwefelsilber-Schwefeleisen* (Schneider) 108, 22 u. 28.
- Schwefeltantal* (Rammelsberg) 107, 352.
- Schwefelteträthyl* (Rathke) 108, 336 u. 344.
- Schwefelwasserstoff*, :: weissglühendem Eisenoxyd (Sidot) 106, 319; :: absolutem Natriumäthylat (Wanklyn) 107, 261; Verbindungswärme dess. (Hautefeuille) 107, 429; Bildung dess. aus Wasser und Schwefel (Meyers) 108, 123.
- Schwefelwismuth*, Verbindung mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium (Schneider) 108, 19 u. 32.
- Schweflige Säure*, Constitution ihrer Salze (Rathke) 108, 354; organische Derivate ders. (v. Dems.) 108, 351; :: Selenwasserstoff (v. Dems.) 108, 247; aus der Unterschwefelsäure (Otto) 106, 61.
- Schweiss der Wolle* s. Wollschweiss.
- Scoparin* in Pflanzenstoffen (Rochleder) 106, 299.
- Seide*, Jama-may-Seide (Bolley) 108, 364.
- Seife*, über das Aussalzen ders. (Oudemans) 106, 51; titrirte Lösung zur Hydrotimetrie (Trommsdorff) 108, 373; Gehalt der Rohschafwolle (Märcker u. Schulze) 108, 194, 198 u. 201.
- Selen*, allotropische Modification dess. (Rathke) 108, 235, 238 u. 321; :: Chlorschwefel und Chlorselen (v. Dems.) 108, 242; :: Jodwasserstoffsäure (Hautefeuille) 107, 429; quantitative Bestimmung dess. (Rathke) 108, 250 u. 321; :: Schwefeläthyl u. Selenäthyl (v. Dems.) 108, 243; Zwei- oder Vierwerthigkeit dess. (v. Dems.) 108, 336.
- Selenäthyl* (v. Dems.) 108, 243, 322, 324 u. 339.
- Selenäthylchlorid*, :: Zinkäthyl (v. Dems.) 108, 339.
- Selenchlorid*, :: Zinkäthyl (v. Dems.) 108, 338.
- Selencyankalium* (v. Dems.) 108, 325.
- Selenige Säure*, organische Derivate ders. (v. Dems.) 108, 351.
- Selenkohlenstoff* (v. Dems.) 108, 325, 327, 332 u. 333.
- Selenphosphor* (v. Dems.) 108, 327.
- Selenphosphorsäure*, Salze ders. (v. Dems.) 108, 340.
- Selensäure*, organische Derivate ders. (v. Dems.) 108, 351.
- Selenteträthyl* (v. Dems.) 108, 336 u. 338.
- Selenwasserstoff*, :: Chlorkohlenstoff (v. Dems.) 108, 329 u. 332; :: schweflicher Säure (v. Dems.) 108, 247; Verbindungswärme dess. (Hautefeuille) 107, 429.
- Selenxanthogensäure*, Aether ders. (Rathke) 108, 325 u. 333.
- Selzer Mineralquelle*, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 217.
- Senföl* = künstlich dargestelltem Schwefelcyanallyl (Tollens) 107, 185; ihm entsprechende Schwefelcyanwasserstoffsäureäther (Hofmann) 108, 129.
- Senhofer, K., Darstellung von reiner Sulfooxybenzoësäure, 107, 114 u. 410.
- Sepiolith*, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.

- Shepard, C. U., Analyse des Aquacryptits, 106, 190; Analyse des Korundophyllits, 106, 190.
- Sidot, Schwefelverbindungen des Eisens und Mangans, 106, 319.
- Siersch s. Linnemann.
- Silber, schmelzendes, :: Chlor (Miller) 106, 503; maassanalytische Bestimmung dess. mittelst Brom (Stas) 106, 383; Trennung vom Golde mittelst Chlor (Miller) 106, 503.
- Silberflocken, Entfernung von Baumwoll- und Leinengeweben (Böttger) 107, 50.
- Silberoxyd, äpfelsaures, Eigenschaften und Zersetzung dess. durch kochendes Wasser (Kämmerer) 106, 192; (Gintl) 106, 493; niobsaures (Rammelsberg) 108, 90; oxalsaures, Wassergehalt dess. (Thudichum u. Wanklyn) 108, 122; salpetersaures, :: Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid (Schneider) 108, 34; :: Schwefelkalium-Schwefeleisen (v. Dems.) 108, 22; tantalsaures (Rammelsberg) 107, 349; überjodsaures, :: Hitze (v. Dems.) 107, 356 u. 358; fünftelüberjodsaures (v. Dems.) 107, 361; weinsaures in ammoniakalischer Lösung :: Hitze (Werther) 106, 192; :: kochendem Wasser (Kämmerer) 106, 192.
- Silicate, Wassergehalt der gewässerten (v. Kobell) 107, 159; s. a. Kieselsäure, Verbindungen.
- Silicium, :: Joddämpfen (Friedel) 107, 245; :: Jodwasserstoff und Wasserstoff (v. Dems.) 107, 246.
- Siliciumjodoform (v. Dems.) 107, 245.
- Siliciumoxychlorür (Friedel u. Ladenburg) 107, 247.
- Siliciumpropionsäureäther, dreibasischer (v. Dems.) 106, 183.
- Silicium-Triäthylxyd (v. Dems.) 107, 248.
- Silicoallyl, Derivate dess. (v. Dems.) 106, 180.
- Silva, R. D., Aether des Isopropylalkohols, 108, 104; neue Entstehung des Octylalkohols, 107, 125; über das Propylamin, 107, 506.
- Simonyit von Hallstadt, neues Mineral (Tschermak) 108, 59.
- Sinnamin = Triallylmelamin (Hofmann) 108, 292.
- Skolezit, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Smalte, Analyse dess. (Oudemans) 106, 55.
- Smith, M. H. s. Chapman.
- Sodarückstände, Wiedergewinnung des Schwefels aus dens. (Schaffner) 106, 82; s. a. Natron, kohlen-saures.
- Sokoloff, N., Urinylsäure, Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Harnsäure, 107, 277.
- Sommaruga, E. v., Cyankalium, :: Trinitrokresol, 107, 116; über Kresylpurpursäure, 107, 190.
- Sonnenlicht, :: Chlor und absolutem Alkohol [Explosion] (Streit u. Franz) 108, 61; Färbung der Glassorten durch dass. (Gaffield) 108, 356; :: Photen und Phosen (Fritzsche) 106, 274 u. 279; s. a. Licht.
- Specificsches Gewicht der Cyansäure (Troost u. Hautefeuille) 107,

- 271; der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure (Gore) 108, 226; der Kupfer-Zinnlegirungen (Riche) 107, 289; s. a. Dampfdichte.
- Spectralanalyse*, Absorptionsspectra verschiedener Farbstofflösungen (Thudichum) 106, 414 u. 415; der Sanguinarinlösungen (Naschold) 106, 407; Spectrum des Chlorberylliums (Klatzo) 106, 230.
- Sperrlich, A., zur Kenntniss der Balata, 107, 117.
- Spiegelglas* s. Glas.
- Spiritus* s. a. Branntwein.
- Stärkemehl* im Eigelb (Dorest) 106, 315; Gehalt der an Transpiration gehemmten Tabakspflanze (Schlössing) 107, 441.
- Staffelit*, Vorkommen und Jodgehalt dess. (Petersen) 106, 147 u. 149.
- Stahl*, Phosphorgehalt dess. (Paul) 106, 440.
- Stahlbrunnen* s. Mineralwässer.
- Stahlfedern* mit goldähnlichem Ueberzuge zu versehen (Böttger) 107, 49.
- Stalman, C., Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure, 106, 60.
- Stas, Bereitung der Jodsäure und des jodsauren Kalis, 106, 251; verbesserte Methode, das Silber in silberhaltigen Substanzen auf nassem Wege zu bestimmen, 106, 383.
- Statistik* des Wassers s. Hydrotimetrie.
- Stearinsäure*, Gehalt des Wollschweisses (Märcker u. Schulze) 108, 194 u. 201.
- Stein, W., Erkennung der Farben auf Garnen und Geweben, 107, 321; Löslichkeit des Meletins, 106, 4; Narceïn, :: Jod, 106, 310; Farbstoffe der Rhamnusbeeren, 106, 1; Rohrzucker in der Krappwurzel, 107, 444; Schwefelkohlenstoff, :: Hitze, 106, 316.
- Steingut*, Verplatiniren dess. (Böttger) 107, 43.
- Steinkohlentheer*, Acetylnylbenzol in dems. (Berthelot) 108, 192.
- Steinkohlentheeröle*, :: Schwefel (Pelouze) 108, 128.
- Steinöl*, ein ihm ähnlicher Kohlenwasserstoff im Meteoriten von Orgueil (Berthelot) 106, 254; s. a. Petroleum.
- Stenberg, Branntwein aus Rennthierflechte, 106, 416.
- Stickoxyd*, :: nascirendem Wasserstoff (Ludwig u. Hein) 108, 61; :: Acetylen (Berthelot) 107, 272; aus schwefelsaurem Ammoniak oder stickstoffhaltigen thierischen Stoffen und Chlorkalk (Calvert) 108, 317; Bestimmung dess. mittelst Magnesits (Naschold) 106, 390; Verbindung dess. mit Phosphor (Gladstone) 106, 442; Verlust dess. bei der Runkelrübenzuckerfabrikation (Renard) 107, 427; Gehalt des Wollschweisses und der reinen Wollfaser (Märcker u. Schulze) 108, 203 u. 206.
- Stickstoffhaltige organische Substanzen* zur Stickstoffentwicklung mittelst Chlorkalk (Calvert) 108, 317; s. a. Eiweiss und Proteïn.
- Stickstoffniob* (Rammelsberg) 108, 95.
- Stickstoff-Phosphor* (Commaïlle) 108, 97 u. 98.
- Stickstoffantal* (Rammelsberg) 107, 352.

- Stickstoffvanadium* (Roscoë) 108, 303.
- Stilben* aus Perubalsam (Kachler) 107, 313.
- Stilbit*, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
- Stoffe* s. Garne und Gewebe.
- Storer*, J. s. Fittig.
- Story-Maskelyne*, N., das Canatiba-Wachs, 107, 62.
- Streit*, G. u. B. Franz, Chlor :: absolutem Alkohol bei Sonnenlicht, 108, 61; reine Titansäure und Trennung ders. von Zirkon und Eisen, 108, 65.
- Strontian*, überjodsaurer, :: Hitze (Rammelsberg) 107, 357.
- Strontium* aus Strontiumamalgam (Franz) 107, 253.
- Struve*, H., Berichtigung zur Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn, 106, 502; Wasserstoffsperoxyd in der Atmosphäre, 107, 503.
- Styracin* aus Perubalsam (Delafontaine) 107, 314.
- Styrol*, Acetenylbenzol in dems. (Berthelot) 108, 192; Bromäther dess., :: Kali (v. Dems.) 107, 180; Darstellung und Eigenschaften (v. Dems.) 107, 176.
- Styrolen*, Synthese dess. (v. Dems.) 107, 175, 177 u. 179.
- Styrolenhydrür* (v. Dems.) 107, 176 u. 177.
- Styrolyl* (v. Dems.) 107, 176.
- Styron* aus Perubalsam (Delafontaine) 107, 314.
- Sublimat*, latente Verflüchtigungswärme dess. (Marignac) 107, 9.
- Succinyl*, Derivate dess. (Weselsky) 107, 115.
- Sulfaldehyd* der Methylreihe (Hofmann) 107, 418.
- Sulfanissäure*, Protocatechusäure aus ders. (Malin) 107, 114 u. 317.
- Sulfate* des Antimonoxyds (Dexter) 106, 134; s. a. Schwefel, Verbindungen dess.
- Sulfo* . . . s. a. Schwefel . . .
- Sulfobromnaphtalinchlorür* (Otto u. Müries) 106, 180.
- Sulfocaproylchlorid*, gechlortes, aus Chlorschwefelkohlenstoff und Amylen (Rathke) 108, 327.
- Sulfocarbaminsäure* in alkoholischer Lösung, :: alkoholischer Jodlösung (Hofmann) 108, 129.
- Sulfocarbanilid* s. Diphenylsulfocarbamid.
- Sulfocarbonyl-Harnstoff* (Reynolds) 107, 103.
- Sulfochlortoluolsäure* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 488.
- Sulfocyanallyl* = natürlichem Senföl (Tollens) 107, 185.
- Sulfocyanammonium* (Phipson) 106, 126.
- Sulfoharnstoff*, Entschwefelung dess. (Hofmann) 108, 294.
- Sulfonaphtalinchlorür* (Otto u. Müries) 106, 179.
- Sulfophenylsäure* zur Darstellung des Phenylbrauns (Bolley) 108, 360.
- Sulfosäuren* der Kohlenwasserstoffe, :: Kalihydrat (Berthelot) 108, 254.
- Sulfotoluolamid* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 487.
- Sulfotoluolsäure*, Bromid ders. (v. Dems.) 107, 487.

- Sulfoxallyl* (Weselsky) 107, 116.
Sulfoxybenzoesäure, Darstellung und Salze ders. (Senhofer) 107, 114 u. 410.
Sulfurete der Schwermetalle, :: schmelzendem kohlen sauren Kali und Schwefel (Schneider) 108, 21; s. a. Schwefel, Verbindungen dess.
Sumpfgas aus Blausäure (Berthelot) 107, 276; aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure (v. Dems.) 107, 170; höher condensirte Kohlenwasserstoffe aus dems. (v. Dems.) 107, 169.
Syenit, :: Wasser (Cossa) 106, 381.
Symbole für die Atomgewichte der unzerlegten Körper (Redaction des Journals) 107, 1.
Synthese, Begriff dieses Wortes (Lieben) 106, 32 u. 95.

T.

- Tabak*, Wachsthum dess. bei gehemmter Transpiration (Schlössing) 107, 438 u. 441.
Tachhydrit zur Zinkgewinnung auf nassem Wege (Jungkann) 106, 134.
Tachylit, Analyse dess. (Petersen) 106, 76.
Talk, Constitution dess. (v. Kobell) 107, 162.
Tantal, Darstellung dess. (Marignac) 106, 152; (Rammelsberg) 107, 336; Verbindungen dess. (v. Dems.) 107, 334 u. 351; 108, 77; Hauptunterscheidungsmerkmale vom Niob (v. Dems.) 108, 96.
Tantal-Aluminium (Marignac) 106, 154.
Tantalbromid (Rammelsberg) 107, 340.
Tantalchlorid (v. Dems.) 107, 338.
Tantalfluorid (v. Dems.) 107, 340.
Tantaljodid (v. Dems.) 107, 340.
Tantalit, Niobgehalt dess. (Hermann) 107, 157.
Tantaloxyd, Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) 107, 351.
Tantalsäure, Anhydrit, Hydrate und Salze ders. (v. Dems.) 107, 343, 344 u. 345; Gehalt verschiedener Mineralien (Hermann) 107, 138, 140, 142, 150 u. 152.
Tartronsäure aus Traubenzucker (Claus) 106, 125.
Tawildarow, N., s. F. Beilstein u. A. Kuhlberg, 108, 285.
Tereben aus Rutylen (Bauer u. Verson) 107, 56 u. 58.
Terephtalsäure, Constitution ders. (Carius) 106, 169.
Terpentinöl, Beziehungen des Amylens zu dems. (Bauer u. Verson) 107, 50 u. 59; Vereinigung mit Wasserstoff (Berthelot) 107, 173.
Terpilenhydrür (v. Dems.) 107, 174.
Tetrachlorphtalsäure (Gräbe) 108, 52.
Tetrachlortoluol (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 265.
Tetrachlortoluol-Bichlorid (v. Dems.) 108, 278.
Tetrachlortoluol-Chlorid (v. Dems.) 108, 274.
Tetrachlortoluole, isomere (v. Dems.) 108, 264.
Tetrachlortoluol-Trichlorid (v. Dems.) 108, 282.

- Tetraphosphotetrimidsäure* (Gladstone) 106, 443.
- Thalliumoxydul-Didymoxydul*, schwefelsaures (Zschiesche) 107, 100.
- Thalliumoxydul-Cerocydul*, schwefelsaures (v. Dems.) 107, 98.
- Theeröl* s. Steinkohlentheeröl.
- Theilkuhl*, M., Methintrisulfonsäure, 106, 224.
- Thibet* s. Garne und Gewebe.
- Thioamide*, :: Jod (Hofmann) 108, 131.
- Thiobenzamid*, :: Jod (v. Dems.) 108, 131 u. 297.
- Thiosinnamin* (v. Dems.) 108, 292.
- Thonerde*, künstlich krystallisirt (Ebelmen) 108, 213.
- Thonerdebeizen*, :: Farbstoffen (Stein) 107, 322.
- Thonerdepicotit*, Analyse dess. (Petersen) 106, 138.
- Thorerde*, Vorkommen in verschiedenen Mineralien (Hermann) 107, 132—153.
- Thorpe*, T. E., Siedepunkt von Chromsuperchlorid, 106, 390.
- Thudichum*, J. L. W., über das Luteïn, 106, 414.
- Thudichum* u. J. A. Wanklyn, oxalsaures Silber, 108, 122; Constitution und Reactionen des Tyrosins, 108, 45.
- Tintenflecke*, Entfernung ders. (Böttger) 107, 50.
- Titanchlorid*, Titansäure aus dems. (Streit u. Franz) 108, 71.
- Titansäure*, Vorkommen in verschiedenen Mineralien (Hermann) 107, 132—153; in basaltischen Gesteinen (Petersen) 106, 81; reine und Trennung von Zirkon und Eisen (Streit u. Franz) 108, 65.
- Titirmethoden* s. Maassanalysen.
- Tönnissteiner Heilbrunnen*, Analyse dess. (Fresenius) 107, 193 u. 217; Stahlbrunnen, Analyse dess. (v. Dems.) 107, 200 u. 217.
- Tollens*, Allylbromür, 107, 185.
- Tollens* u. Henniger, Allylalkohol aus Oxalsäure und Glycerin, 107, 183.
- Toluidin*, :: Anilin (Hofmann) 107, 456; :: Diphenylsulfocarbamid und Bleioxyd (v. Dems.) 108, 137; :: Ditoluylsulfocarbamid (v. Dems.) 108, 138; :: Naphtylamin (v. Dems.) 107, 453; Pseudotoluidin aus dems. (Rosenstiehl) 106, 446.
- Toluidine*, Beziehungen zu den Amidobenzoësäuren (v. Dems.) 108, 125.
- Toluol* [Methylbenzol] aus Aethylbenzol (Berthelot) 107, 178; Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 294; benzolhaltiges (Barth) 107, 286; :: Brom (Körner) 108, 108; gechlorte Derivate dess. (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 264; :: Hitze (Berthelot) 108, 192.
- Toluolbisulfoxyd* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 486.
- Toluol-Chlorid* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 265.
- Toluolsulphhydrat* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 489.
- Toluolsulfosäure*, :: schmelzendem Kali (Barth) 107, 283; Oxydationsproduct. dess. (v. Dems.) 107, 113.
- Toluolsulfür* (Otto, Löwenthal u. v. Gruber) 107, 488.
- Toluylendiamin*, :: Essigsäureanhydrid (Koch) 107, 391.
- Toluylsäure*, α -Modification (Kraut) 106, 163; aus Xylol und Methyl-

- toluol (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 47; aus Toluol (Würtz) 107, 425.
- Tombak*, Stahlfedern damit zu überziehen (Böttger) 107, 49.
- Trachyt*, :: Wasser (Cossa) 106, 382.
- Transpiration*, gehemmte, Einfluss auf das Wachsthum des Tabaks (Schlüsing) 107, 438.
- Trauben-Analysen* (Classen) 106, 9.
- Traubenzucker*, Constitution dess. (Rochleder) 106, 305; acetylierter, und Benzol, :: Natriumsaligenin (Schützenberger) 107, 437; Tartronsäure aus dems. (Claus) 106, 125.
- Triacetodiamid* aus Propionitril und Essigsäure (Gautier) 107, 250.
- Triacetylinulin* (Ferrouillat u. Savigny) 107, 435.
- Triacetylnatrium* (Wanklyn) 106, 221.
- Triacetyltraubenzucker* und Benzol, :: Natriumsaligenin (Schützenberger) 107, 437.
- Triäthylamin* aus Propionitril (Linne mann) 106, 177.
- Triäthylammelid* (Hofmann) 108, 294.
- Triäthylammelin* (v. Dems.) 108, 293 u. 294.
- Triäthylchrysanilin*, Dijodhydrat dess. (v. Dems.) 107, 460.
- Triäthylmelamin*, Bildung dess. beim Entschwefeln des Monäthylsulfharnstoffs (v. Dems.) 108, 292.
- Triäthylseleninchlorid* (Rathke) 108, 342.
- Triallylmelamin* = Sinnamin (Hofmann) 108, 292.
- Tribrommesitylen* (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 40.
- Tricarbohexanilid* aus Diphenylsulfocarbamid (Hofmann) 108, 132 u. 133; :: Schwefelsäure (v. Dems.) 108, 136; = triphenylirtem Guanidin (v. Dems.) 108, 288.
- Tricarbohexatoluidid* (v. Dems.) 108, 138.
- Trichloracetal* (Paterno) 106, 64.
- Trichlorchinon* aus Benzol (Carstanjen) 107, 332.
- Trichlorhydrochinon* (v. Dems.) 107, 333.
- Trichlortoluol-Bichlorid* (Beilstein u. Kuhlberg) 108, 275.
- Trichlortoluol-Chlorid* (v. Dens.) 108, 268.
- Trichlortoluol-Trichlorid* (v. Dens.) 108, 265 u. 279.
- Tridymit*, künstlicher (Rose) 108, 210; Vorkommen dess. (v. Dems.) 108, 256.
- Triformyl-Natrium* (Wanklyn) 106, 222.
- Trimesinsäure*, Salze ders. (Fittig u. v. Furtenbach) 106, 42.
- Trimethylcarbinol* (Lieben u. Rossi) 107, 432.
- Trimethylchrysanilin*, Di- und Monojodhydrat und Salze dess. (Hofmann) 107, 459.
- Trimethylrosanilin*, Jodhydrate dess. (Hofmann u. Girard) 107, 477.
- Trinitranilin* aus Chlortrinitrobenzol (Clemm) 108, 320.
- Trinitrodiphenylamin* aus Chlortrinitrobenzol (v. Dems.) 108, 320.
- Trinitrokresol*, :: Cyankalium (v. Sommaruga) 107, 116.
- Trinitromethyltoluol* (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 45.

- Trinitroxytol* (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 45.
Trinkquelle s. Driburger und Pyrmonter Trinkquelle.
Trinkwässer s. a. Wasser.
 Trommsdorff, H., Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers, 108, 373.
 Troost, L. u. P. Hautefeuille, Eigenschaften der Cyansäure und ihrer Isomeren, 107, 269; 108, 121.
Tropastüre, Salze ders. (Kraut) 106, 60.
Tuche s. a. Garne und Gewebe.
Turmaline, Zusammensetzung ders. (Rammelsberg) 108, 173.
 Tyndall, J., neue chemische Wirkungen des Lichts, 107, 4.
Tyrit [Fergusonit], Analyse dess. (Hermann) 107, 129 u. 136.
Tyrosin, Chromverbindung dess. (Thudichum u. Wanklyn) 106, 45; Constitution dess. (Barth) 107, 113; (Rochleder) 107, 405 u. 407; (Thudichum u. Wanklyn) 108, 45; aus Legumin (Ritthausen) 107, 220; aus thierischen Proteinstoffen (Kreusler) 107, 241.

U.

- Ueberjodsäure*, Verhalten ihrer Alkalisalze zu Jod und Chlor (Philipp) 107, 365; Verhalten der Alkalisalze ders. (Rammelsberg) 107 356 u. 362.
Ueberosmiumsäure als histolog. Reagens (Owsjannikow) 108, 186.
 Ulrici, E., über quantitative Bestimmung des Kupfers als Schwefelkupfer, 107, 110.
Umbelliferon, Beziehung dess. zum Resorcin (Rochleder) 106, 295.
Unterchlorige Säure, :: Butylen (Lieben) 107, 119; :: Jod und Essigsäureanhydrid (Schützenberger) 107, 108; :: Zimmtsäure (Glaser) 106, 159.
Unterniobchlorid s. Nioboxchlorid.
Unterschwefelsäure, Reduction ders. (Otto) 106, 61.
Uran, Absorptionsspectrum seiner Lösungen (Thudichum) 106, 415; metallisches (Peligot u. Valenciennes) 106, 255; Vorkommen in verschiedenen Mineralien (Hermann) 107, 133—153. ♣
Urinylsäure aus Harnsäure mittelst salpetriger Säure (Sokoloff) 107, 277; :: Salpeter- und Salzsäure (v. Doms.) 107, 281.
Uvitätsäure = Medisinsäure, und Salze ders. (Fittig u. v. Furtenbach) 106, 41.

V.

- Vacuolen* der Hefenzellen, Verh. bei Wasserentzieh. (Wiesner) 106, 253.
 Valenciennes, A. s. Peligot.
Valenz des Natriums (Wanklyn) 107, 261.
Valeriansäure, Scheidung von der Ameisensäure (Barfoed) 108, 15; Salze der natürlichen und künstlichen (Stalman) 106, 60; aus Paraffin (Gill u. Meusel) 107, 102.

- Valeriansäureäther*, :: Natrium (Wanklyn) 106, 220; 107, 106; :: absolutem Natriumäthylat (v. Dems.) 107, 262.
- Valeriansäure-Isopropyläther* (Silva) 108, 105.
- Valson, molekulare Thätigkeit von Chlor, Brom und Jod, 108, 310.
- Vanadium* (Roscoë) 108, 303; metallisches (v. Dems.) 108, 307; Stickstoffverbindung dess. (v. Dems.) 108, 303.
- Vanadiumdichlorid* (v. Dems.) 108, 307.
- Vanadiumtetrachlorid* (v. Dems.) 108, 304.
- Vanadiumtrichlorid* (v. Dems.) 108, 306.
- Varrentrapp, Analyse des Hauyn, 106, 367.
- Vauquelinit*, Laxmannit mit ihm vorkommend (Nordenskjöld) 107, 492.
- Velguth s. Fittig.
- Verbrennung*, Vorlesungsversuch, die Gewichtszunahme bei ders. zu zeigen (Kolbe) 107, 500.
- Verbrennungswärme* der Cyansäure und ihrer Isomeren (Troost u. Hautefeuille) 108, 121; des Schwefel- und Selenwasserstoffs (Hautefeuille) 107, 430 u. 431; s. a. Wärme.
- Verflüchtigungswärme*, latente, des Salmiaks (Marignac) 107, 7.
- Vergolden s. Gold.
- Verplatiniren* s. Platin.
- Verson, E. s. A. Bauer.
- Versteinerung* des Holzes von *Colbertia ovata* (Oudemans) 106, 54.
- Vicia faba*, Legumin ders., :: Schwefelsäure (Ritthausen) 107, 226.
- Vignons s. Odet.
- Violanilin* (Hofmann) 107, 454.
- Vitellin* aus Hühnereiern (Kreusler) 107, 240.
- Vohl, H., chemisch reines Naphtalin und Anthracen von Gerhartz, 107, 188.
- Vollrath, Dixylyl aus Chlortolyl, 106, 46.
- Vorlesungsversuch*, die Gewichtszunahme bei der Verbrennung zeigend (Kolbe) 107, 500.
- Vulpinsäure*, ein Derivat des Benzols (Rochleder) 106, 303.

W.

- Wachs*, Canaüba-Wachs (Story-Maskelyne) 107, 62.
- Wachsalkohole* aus Canaüba-Wachs (v. Dems.) 107, 63.
- Wärme*, latente, bei Verflüchtigung des Salmiaks (Marignac) 107, 7; Frei- und Gebundenwerden ders. bei Verbindung des Schwefels und Selens mit Wasserstoff (Hautefeuille) 107, 429; s. a. Verbrennungswärme.
- Wärmeeinheit* für Schwefel- und Wasserstoff und deren Verbindung (Hautefeuille) 107, 430.
- Wäsche*, bewährteste Mittel, Flecke daraus zu entfernen (Böttger) 107, 50.

- Wanklyn, J. A.**, Natrium, :: Aetherarten, **106**, 220; Natrium, :: Valerianäther, **107**, 106; die Valenz des Natriums, **107**, 260.
- Wanklyn, J. A. s. a. J. L. W. Thudichum.**
- Wasser**, maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks in dens. (Trommsdorff) **108**, 396 u. 400; atmosphärische s. Regenwasser; maassanalytische Bestimmung der organischen Substanzen in dens. (Trommsdorff) **108**, 386, 392 u. 409; Nachweis schädlicher organischer Substanzen im Brunnenwasser (Schönbein) **106**, 261; Untersuchungsmethoden für eine Statistik ders. (Trommsdorff) **108**, 373; Bestimmung der Salpetersäure in dens. (Fleck) **108**, 53; (Trommsdorff) **108**, 409; Bestimmung der salpetrigen Säure (v. Dems.) **108**, 403; s. a. Mineralwässer.
- Wasser**, kochendes, :: äpfel- und weinsauem Silberoxyd (Kämmerer) **106**, 192; :: Bichloräther (Lieben) **106**, 113; destillirtes, Befreiung dess. von Ammoniakspuren (Trommsdorff) **108**, 399; Befreiung dess. von organ. Substanz (v. Dems.) **108**, 391; Gehalt an salpetriger Säure (v. Dems.) **108**, 404; :: Hefenzellen (Wiesner) **106**, 252; Gehalt der Hydrosilicate (v. Kobell) **107**, 159; Bestimmung des hygroskopischen in der rohen Schafwolle (Märcker u. Schulze) **108**, 198; kohlensaures, :: kohlensaurem Kalk (Cossa) **107**, 125; und Schwefel, Schwefelwasserstoff aus dens. (Meyers) **108**, 123; :: Silicatgesteinen (Cossa) **106**, 381; Gehalt der Turmaline (Rammelsberg) **108**, 174; zur Extraction der Seifen aus der Wolle (Märcker u. Schulze) **108**, 197 u. 201.
- Wasserglas** zum Bronciren (Böttger) **107**, 49.
- Wasserpumpe** zum Auswaschen der Niederschläge (Bunsen) **106**, 130.
- Wasserstoff**, :: als Kathode dienendem Antimon (v. Dems.) **107**, 43; elektrolytischer, :: saurem schwefligsauren Natron (Schützenberger) **108**, 190; — — :: Eisen (Lenz) **108**, 438; :: erhitztem Fluorsilber (Gore) **108**, 223; Vereinigung dess. mit Kohlenwasserstoffen (Berthelot) **107**, 171 u. 173; nascirender, :: Nickel (Raoult) **108**, 318; Verbindung mit Niobium (Marignac) **106**, 152; :: Palladium (Graham) **106**, 426; (Böttger) **107**, 41; (Poggendorff) **108**, 232.
- Wasserstoffsuperoxyd**, Vorkommen in der Atmosphäre (Hagenbach) **106**, 270; (Schmid) **107**, 60; (Schönbein) **106**, 270; (Struve) **107**, 503; Bildung aus Blei- und Baryumsuperoxyd mittelst verdünnter Salpetersäure (Böttger) **107**, 48; :: fermentartigen organischen Materien (Schönbein) **106**, 257; :: Guajakinctur und Gerstenmalzauszug (v. Dems.) **106**, 257.
- Wau**, damit gefärbte Stoffe, :: Essigsäure (Stein) **107**, 322.
- Wavellit** von Chester-County, Analyse dess. (Hermann) **106**, 69.
- Weichselblätter**, Bestandtheile dess. (Rochleder) **107**, 385.
- Weigelt, C. H.**, über die Patellarsäure, eine Flechtensäure und ihr Vorkommen in der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scrup.*) **106**, 193.
- Wein**, Traubenanalysen (Classen) **106**, 9.

- Weinbrunnen* zu Schwalbach, Analyse dess. (Fresenius) 107, 205 u. 217.
- Weingeist* s. Alkohol.
- Weinsäure*, :: Chinidin (Hesse) 106, 62; Doppelsalze ders. (Fleury) 107, 319; zur Entfernung von Flecken aus Geweben (Böttger) 107, 50.
- Weintrester*, Propylalkohol aus Destillationsrückständen ders. (Pierre u. Puchot) 108, 191.
- Werther, Zersetzung des weinsauren Silberoxyds in ammoniakalischer Lösung, 106, 192.
- Weselsky, einige Succinylderivate, 107, 115.
- Whitney, Analyse des Hauyn, 106, 365 u. 366.
- Wiesner, J., Untersuchungen über den Einfluss, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefenzellen äussert, 106, 252.
- Wildunger* Georgs-Victorquelle, Kohlensäuregehalt ders. (Fresenius) 107, 217; Helenenquelle, Kohlensäuregehalt ders. (v. Doms.) 107, 217.
- Williams, St., Schwefelsäureoxychlorid, 108, 124.
- Wilm, Th. u. G. Wischin, Versuche mit Phosgen und Phosgenäther, 106, 49.
- Willm, E. s. Caventou.
- Wischin, G. s. Th. Wilm.
- Wismuth*, :: schmelzender Pottasche oder Soda und Schwefel (Schneider) 108, 19 u. 32.
- Wolfram*, Krystallform dess. (Hermann) 107, 151.
- Wolframsäure*, Vorkommen in verschiedenen Mineralien (v. Doms.) 107, 137, 138 u. 140.
- Wollastonit*, schmelzender, :: amorpher Kieselsäure (Rose) 108, 212; künstlicher (Lechartier) 108, 245.
- Wolle*, Fettgehalt ders. (Märcker u. Schulze) 108, 194; s. a. Schafwolle.
- Wolffaser*, procentische Elementarzusammensetzung (Märcker u. Schulze) 108, 206; Bestimmung ders. in der rohen Schafwolle (v. Doms.) 108, 198.
- Wolffett*, Bestimmung dess. in der rohen Schafwolle (v. Doms.) 108, 198; s. a. Fett.
- Wollschweiss*, Bestimmung der einzelnen Bestandtheile dess. (v. Doms.) 108, 194, 198, 201 u. 204.
- Wirtz, A., Synthese aromatischer Säuren, 107, 424.

X.

- Xanthogensäure* aus Schwefelkohlenstoff mittelst alkoholischer Kalilösung (Rathke) 108, 331.
- Xanthorhamnin* [Rhamnegin] (Stein) 106, 8.
- Xylidin*, :: Anilin (Hofmann) 107, 456.

- Xylidine*, isomere (Hofmann u. Martius) 107, 456.
Xylidinroth (Hofmann) 107, 455.
Xylindein, Farbstoff aus abgestorbenen Bäumen (Rommier) 107, 120.
Xylol aus Aethylbenzol (Berthelot) 107, 179; höhere Chlorderivate dess. (Tawildarow) 108, 285; :: Hitze (Berthelot) 108, 192; Isoxylol dems. isomer (Fittig u. Velguth) 106, 188; Nitroverbindungen dess. (Fittig, Ahrens u. Mattheides) 106, 43.

Y.

- Yttererde*, Vorkommen in verschiedenen Mineralien (Hermann) 107, 134—138, 140, 144, 150—153.
Yttrölmennit, Analysen dess. (v. Dems.) 107, 140.

Z.

- Zein* aus Maissaamen (Ritthausen) 106, 471.
Zepharovich, Krystallform des sauren äpfelsauren Ammoniaks, 106, 498.
Zeuge s. Garne und Gewebe.
Zimmtalkohol, Constitution dess. (Rochleder) 106, 300; aus Perubalsam (Delafontaine) 107, 314.
Zimmtöl, Constitution dess. (Rochleder) 106, 300.
Zimmtsäure, Abkömmlinge ders. (Glaser) 106, 158; Atropasäure mit ders. nicht isomer (Kraut) 106, 162; Schmelzpunkte von Gemischen mit Benzoësäure (Kachler) 107, 312; aus Chromacetyl und Bittermandelöl (Kraut) 106, 162; Constitution ders. (Rochleder) 106, 300; aus Perubalsam (Kachler) 107, 309.
Zimmtsäure-Benzyläther, reiner und mögliche Identität mit Metacinnameln (Grimaux) 107, 127; aus Perubalsam (Delafontaine) 107, 314.
Zimmtsäure-Zimmtäther [Styracin] aus Perubalsam (v. Dems.) 107, 314.
Zink, wirksamstes Amalgam für Elektrisirmaschinen (Böttger) 107, 48; basische Salze dess. (Reindel) 106, 371; :: Chlorkohlenstoff (Schützenberger) 107, 122; Eisenlegirung (Bayer) 106, 501; (Oudemans) 106, 56; Titirung mit Ferrocyankalium (Renard) 106, 256; Gewinnung auf nassem Wege (Jungkann) 106, 132; Indium aus dem Freiburger (Böttger) 107, 39; :: Jodamyl und Oxal- und Amyläther (Frankland u. Duppa) 106, 422 u. 424; :: Isopropyljodid (Schorlemmer) 107, 262; zur Wiedergewinnung des Platins von platinirten Gegenständen (Böttger) 107, 44; Schwarzfärben des zu Bedachungen dienenden (v. Dems.) 107, 46; :: saurem schwefligsaurem Natron (Schützenberger) 108, 189.
Zinkäthyl, :: Bichloräther (Lieben) 106, 17; :: schwefligsaurem Chlorkohlenstoff (Ilse) 106, 247; :: dreifach essigsaurem Jod (Schützenberger) 107, 109; :: Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers (Friedel u. Ladenburg) 106, 181; :: Oxaläther (Frank-

- land u. Duppa) 106, 419; :: Sauerstoff (v. Dens.) 106, 448; :: Schwefeläthyljodid (Rathke) 108, 345; :: Selenäthylchlorid (v. Dens.) 108, 339; :: Selenchlorid (v. Dens.) 108, 338; :: Siliciumoxychlorür (Friedel u. Ladenburg) 107, 248.
- Zinkäthyläthylat* (Frankland u. Duppa) 106, 448.
- Zinkäthylat* (v. Dens.) 106, 448.
- Zinkäthyl-Diäthoxalsäure*, Verbind. mit Aethyloxyd (v. Dens.) 106, 420.
- Zinkalkohol-Radicale*, :: oxalsäuren Aethern (v. Dens.) 106, 418.
- Zinkmethyloxyd*, :: Bichloräther (Lieben) 106, 20.
- Zinkmethyloxydäthylat* (Frankland u. Duppa) 106, 448.
- Zink-Nioboxyfluorid* (Rammelsberg) 108, 86.
- Zinkoxyd*, basisch-schwefelsaures (Reindel) 106, 371.
- Zinkoxyd-Ammoniak*, schwefelsaures (v. Dens.) 106, 375.
- Zinkspäne*, amalgamirte, zur Darstellung von Wasserstoffsperoxyd (Schönbein) 106, 257.
- Zinkantalfuorid* (Rammelsberg) 107, 343.
- Zinn*, Kupferlegirungen (Riche) 107, 289.
- Zinnbeizen*, :: Farbstoffen (Stein) 107, 322.
- Zinnchlorid-Amidomesitylen* (Fittig, Brückner u. Storer) 106, 38.
- Zinnchlorür*, :: Farbstoff (Stein) 107, 322.
- Zinnstaub* zur Entfernung von Rostflecken aus Wäsche (Böttger) 107, 50.
- Zirkonerde*, Vorkommen in verschiedenen Mineralien (Hermann) 107, 133—152; Trennung ders. von Titansäure (Streit u. Franz) 108, 65 u. 75.
- Zschesche, H.*, Salze der Ceritbasen, 107, 65.
- Zucker*, Synthese der Aetherarten dess. [Glykoside] (Schützenberger) 107, 436; aus Fuscophlobaphen (Rochleder) 107, 392 u. 394; Glykose s. d. A.; Glykoside s. d. A.; concentrirte Lösung dess. :: Hefenzellen (Wiesner) 106, 253; [Dambonit] aus dem Kautschuk von Gabon (Girard) 107, 266; des Rhamnegins (Schützenberger) 107, 265; Traubenzucker s. d. A.
- Zuckerarten*, acetylirte, zur Darst. von Benzoylderivaten (Schützenberger) 107, 438; die in den Melonen enthaltenen (Commaille) 107, 255.
- Zuckersäfte*, Producte der alkoholischen Gährung aus verschiedenen (Pierre u. Puchot) 108, 191.

Verbesserung.

Bd. 108, p. 206, Z. 21 v. o. ist hinter dem Worte Aetzkali einschalten: unter Zusatz von Salpeter.
